

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 35 730 A 1

21 Aktenzeichen: 198 35 730.3
22 Anmeldetag: 7. 8. 98
43 Offenlegungstag: 25. 2. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/96
C 07 C 69/92
C 09 K 19/20
C 09 K 19/38
C 09 D 4/02
C 09 D 5/02
C 09 B 67/20
B 05 D 7/24
B 41 M 3/00
G 02 B 1/04
G 02 F 1/13
G 09 F 9/35

DE 198 35 730 A 1

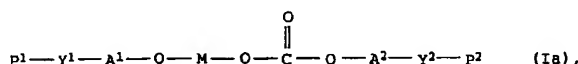
// C07C 69/90, C09K 19/42

66 Innere Priorität:
197 35 829. 2 18. 08. 97
71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Schuhmacher, Peter, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Meyer, Frank, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Flüssigkristalline Verbindungen
57 Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ia



in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben
P¹, P² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,
C₁-C₄-Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-,
R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

A¹, A² Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, und
M eine mesogene Gruppe.

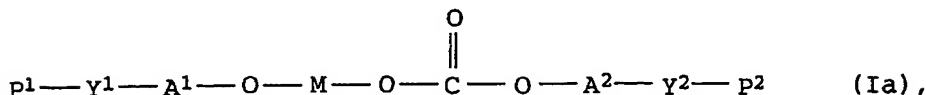
Weiterhin betrifft die Erfindung Mischungen, welche Verbindungen der Formel Ia enthalten, und Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel Ia sowie gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten, ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen und Gegenstände, welche nach diesem Verfahren beschichtet sind.

Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammen-

setzungen für die Herstellung optischer Bauelemente und flüssigkristalliner Farbstoffe, flüssigkristalline Farbstoffe und wässrige Emulsionen oder Dispersionen, welche die ...

DE 198 35 730 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ia



in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben

P^1, P^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

Y^1, Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-NR-CO-$, $-O-CO-NR-$ oder $-NR-CO-NR-$,

R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

A^1, A^2 Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, und M eine mesogene Gruppe.

Weiterhin betrifft die Erfindung Mischungen, welche Verbindungen der Formel Ia enthalten, und Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel Ia sowie gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten, ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen und Gegenstände, welche nach diesem Verfahren beschichtet sind.

Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente und flüssigkristalliner Farbstoffe, flüssigkristalline Farbstoffe und wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen enthalten, und Pigmente, welche durch Polymerisation der erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen erhältlich sind, wobei die spätere Pigmentgröße und -form entweder vor der Polymerisation durch geeignete Verfahren oder durch an die Polymerisation anschließende Zerkleinerung eingestellt wird.

Aus der Literatur sind zahlreiche flüssigkristalline Verbindungen bekannt, welche reaktive (polymerisierbare) Endgruppen besitzen. Diese Endgruppen sind durch Spacer von der mesogenen Gruppe M getrennt, wobei die Anbindung des Spacers an M meist über eine Etherbindung, wie z. B. in den Schriften EP-A 0648 827, EP-A 0611 981, EP-A 0739 403, WO 95/24454, WO 95/24455 oder 86/24647 beschrieben, erfolgt. Beispiele für die Anbindung des Spacers an M über eine Etherbindung wie auch über eine direkte chemische Bindung findet man in WO 95/22586. Flüssigkristalline Verbindungen, in welchen die Spacergruppen über Carbonateinheiten die mesogene Gruppe M gebunden sind, werden in der Schrift 97/00600 aufgeführt.

In der Regel besitzen vergleichbare flüssigkristalline Verbindungen mit ethergebundenen Spacern (flüssigkristalline "Ether") gegenüber solchen Verbindungen mit carbonatgebundenen Spacern (flüssigkristalline "Carbonate") geringere Viskositäten, was meistens erwünscht ist, sowie eine höhere Tendenz zur Ausbildung defektfreier, glatter Filme, was im Hinblick auf die Herstellung plättchenförmiger Teilchen definierter Dicke oder die Anwendung in Anstrichmitteln von großer Bedeutung ist. Zudem ist die Etheranbindung des Spacers an die mesogene Gruppe M im Vergleich zur Carbonatanbindung chemisch stabiler gegenüber beispielsweise basischen Substanzen, wie u. a. Aminen. Ein anwendungstechnischer Nachteil der flüssigkristallinen "Ether" gegenüber den "Carbonaten" ist jedoch deren, in der Regel, geringere flüssigkristalline Phasenbreite, was ihren Anwendungsbereich einengt.

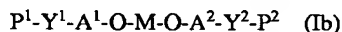
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, flüssigkristalline Verbindungen bereitzustellen, welche die positiven Eigenschaften der flüssigkristallinen "Ether" und "Carbonate" auf sich vereinen, ohne deren negative Eigenschaften zu besitzen. Weiter sollten diese neuen flüssigkristallinen Verbindungen in einfacher Weise und damit kosten- und zeitsparend herzustellen sein.

Es wurde nun gefunden, daß die eingangs beschriebenen Verbindungen der Formel Ia dem gewünschten Eigenschaftsprofil in ausgezeichneter Weise entsprechen und darüber hinaus in einfacher Weise hergestellt werden können.

Erfindungsgemäß werden weiter beansprucht Mischungen, welche enthalten

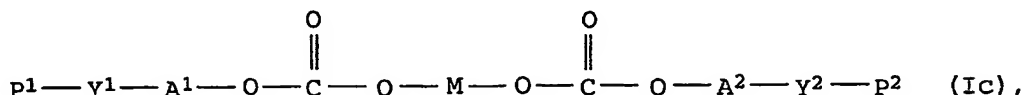
(A₁) eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ia,

(A₂) gegebenenfalls eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ib



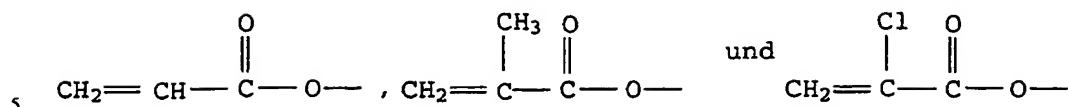
und/oder

(A₃) gegebenenfalls eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ic



wobei die Variablen $P^1, P^2, Y^1, Y^2, A^1, A^2$ und M in den Formeln Ib und Ic jeweils dieselbe allgemeine Bedeutung wie in Formel Ia haben und im konkreten Einzelfall die Auswahl dieser Variablen für die Verbindungen Ia, Ib und Ic nicht gleich sein muß.

Solche Mischungen können daher enthalten Komponente A_1 alleine, eine Mischung aus Komponente A_1 und A_2 oder aus Komponente A_1 und A_3 oder eine Mischung aus den Komponenten A_1, A_2 und A_3 . Verbindungen sowie Mischungen

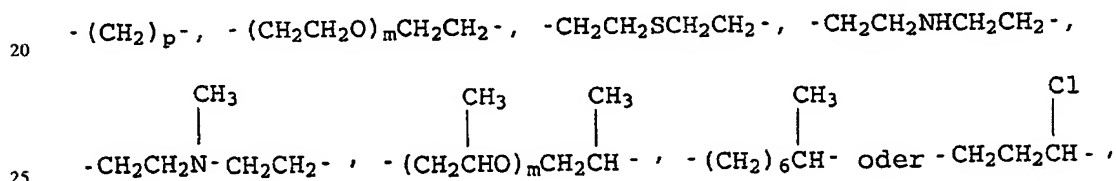


besondere Bedeutung.

Als unreaktive Reste P^1 und P^2 können Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl oder t-Butyl eingesetzt werden. Diese Alkylreste kommen weiter sowohl für die oben bei den bevorzugten reaktiven Resten P^1 und P^2 erwähnten Reste R als auch für die in der Definition der Gruppen Y^1 und Y^2 erwähnten Reste R in Frage.

Als Spacer A^1 und A^2 kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette, z. B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Imino- oder Alkyliminogruppen, wie beispielsweise Methyliminogruppen, unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

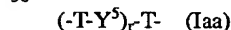
Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen. Insbesondere kommen Gruppen der Formel Iaa



in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,
 Y^5 Gruppen der Definition für Y^1 und Y^2 oder $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$ und
 r 0, 1, 2 oder 3,

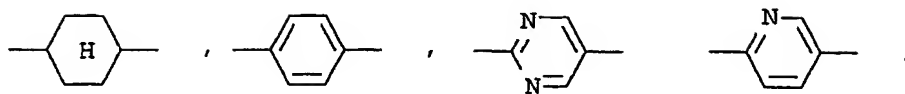
wobei im Falle $r > 0$ sowohl die Reste T als auch die Gruppen Y^5 jeweils untereinander gleich oder verschieden sein können.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

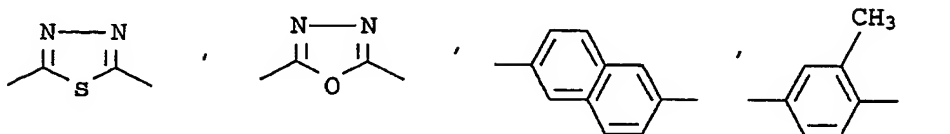
Die Reste T können noch bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen: Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonylamino, Formyl, Carboxyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

Bevorzugte Substituenten für die Reste T sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl, Carboxyl, Nitro und Hydroxy vor allem kurzkettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

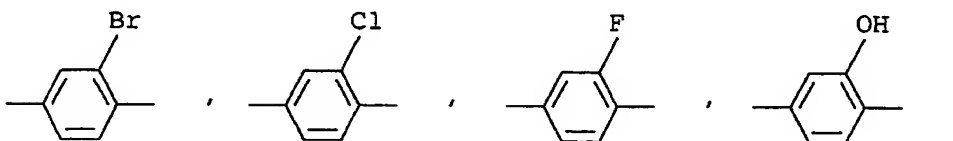
Beispiele solcher Reste T sind:



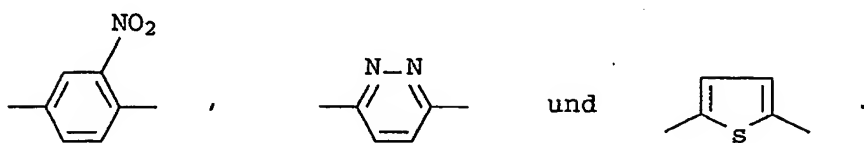
5



10



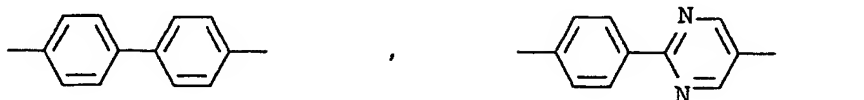
15



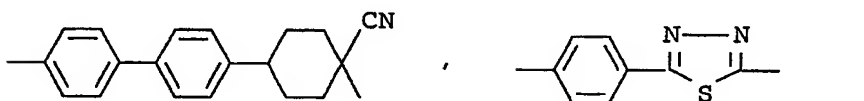
20

25

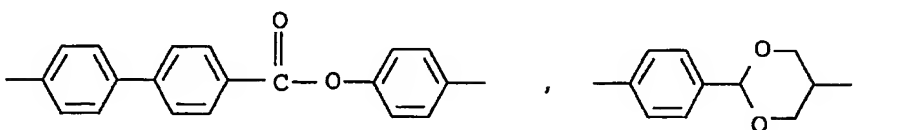
Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z. B.:



30

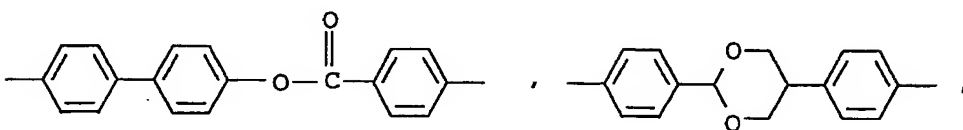


35

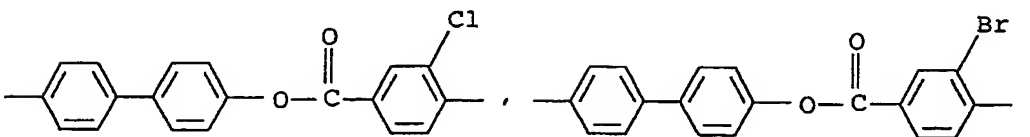


40

45



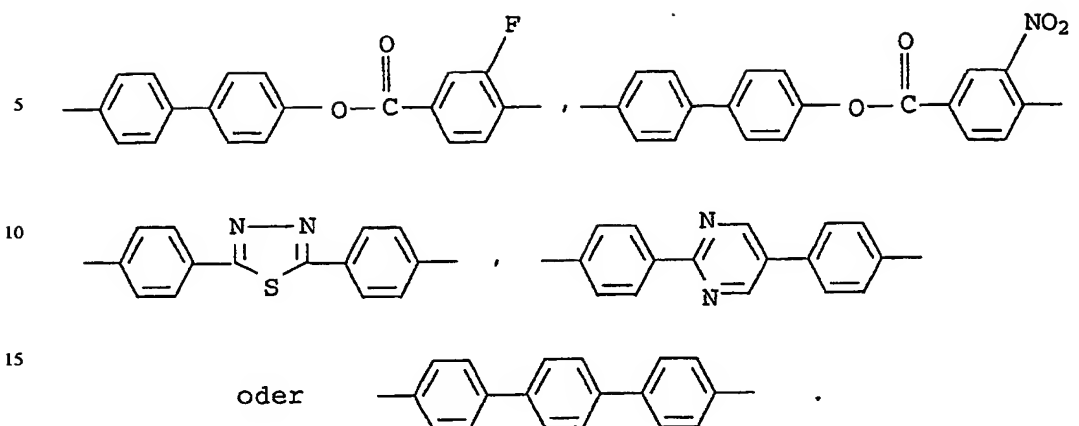
50



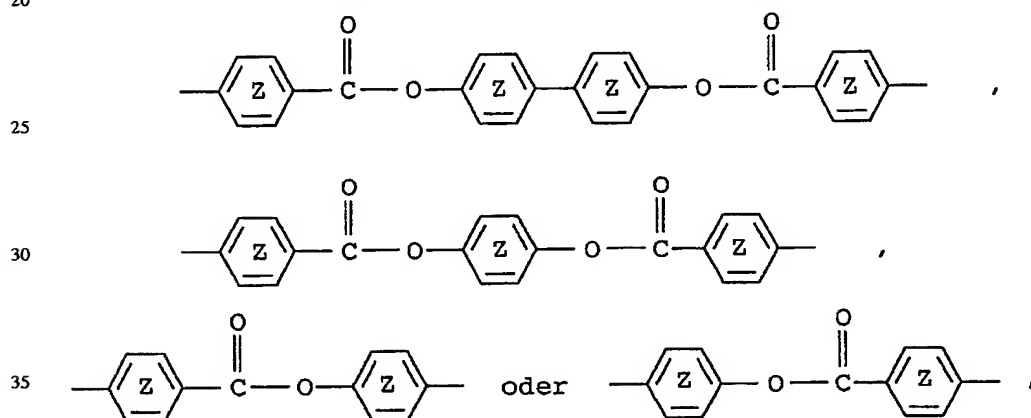
55

60

65



Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln

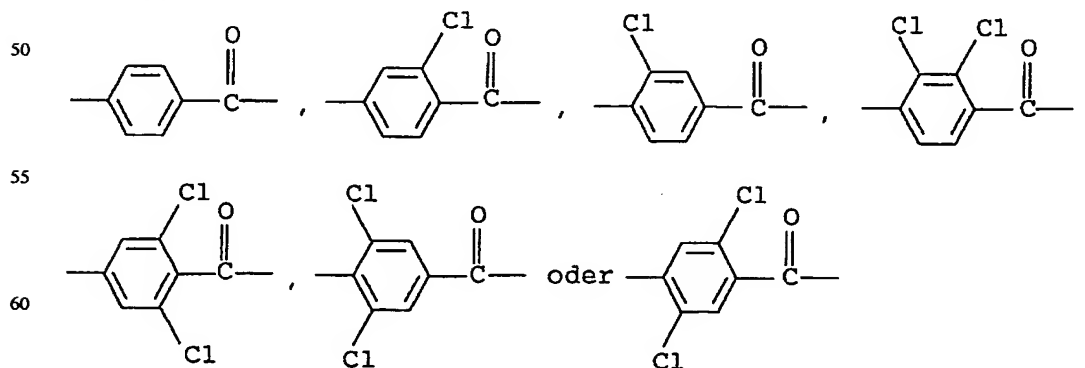


wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

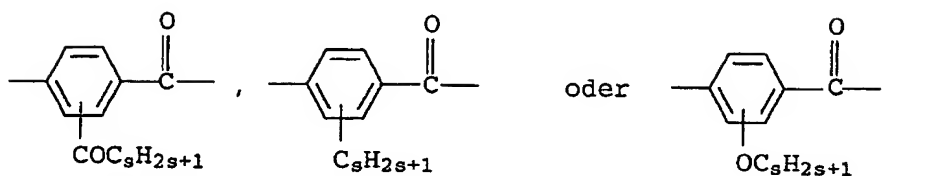
Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂₀-Monoalkylaminocarbonyl, C₁-C₂₀-Alkyl-carbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkylcarbonylamino, Formyl, Carboxyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl, Carboxyl, Nitro und Hydroxy vor allem kurzketige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Die äußeren Benzolringe oder, bei Vorliegen von nur zwei Benzolringen, der eine Benzolring der besonders bevorzugten Gruppen M haben bzw. hat vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

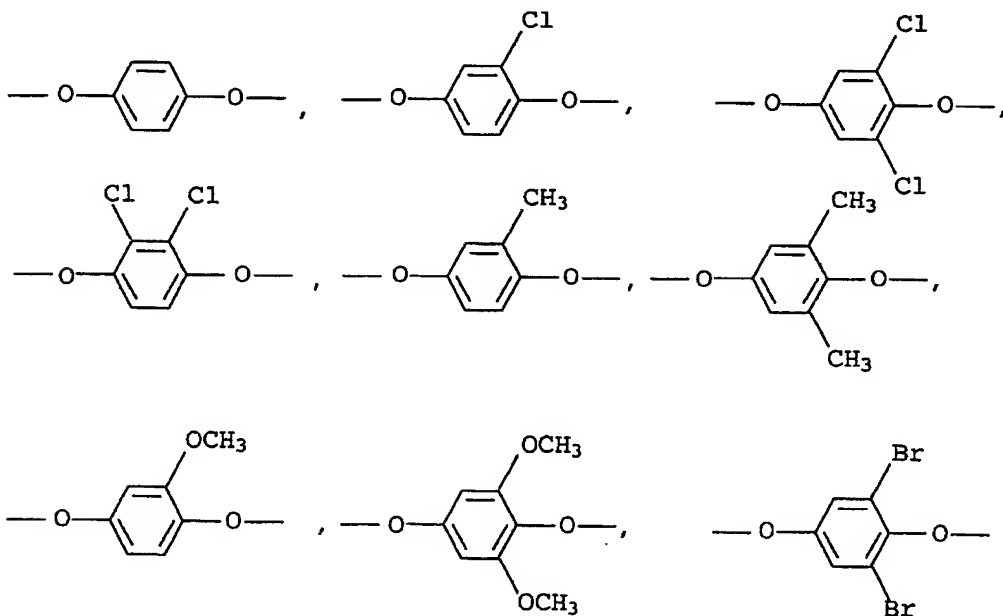


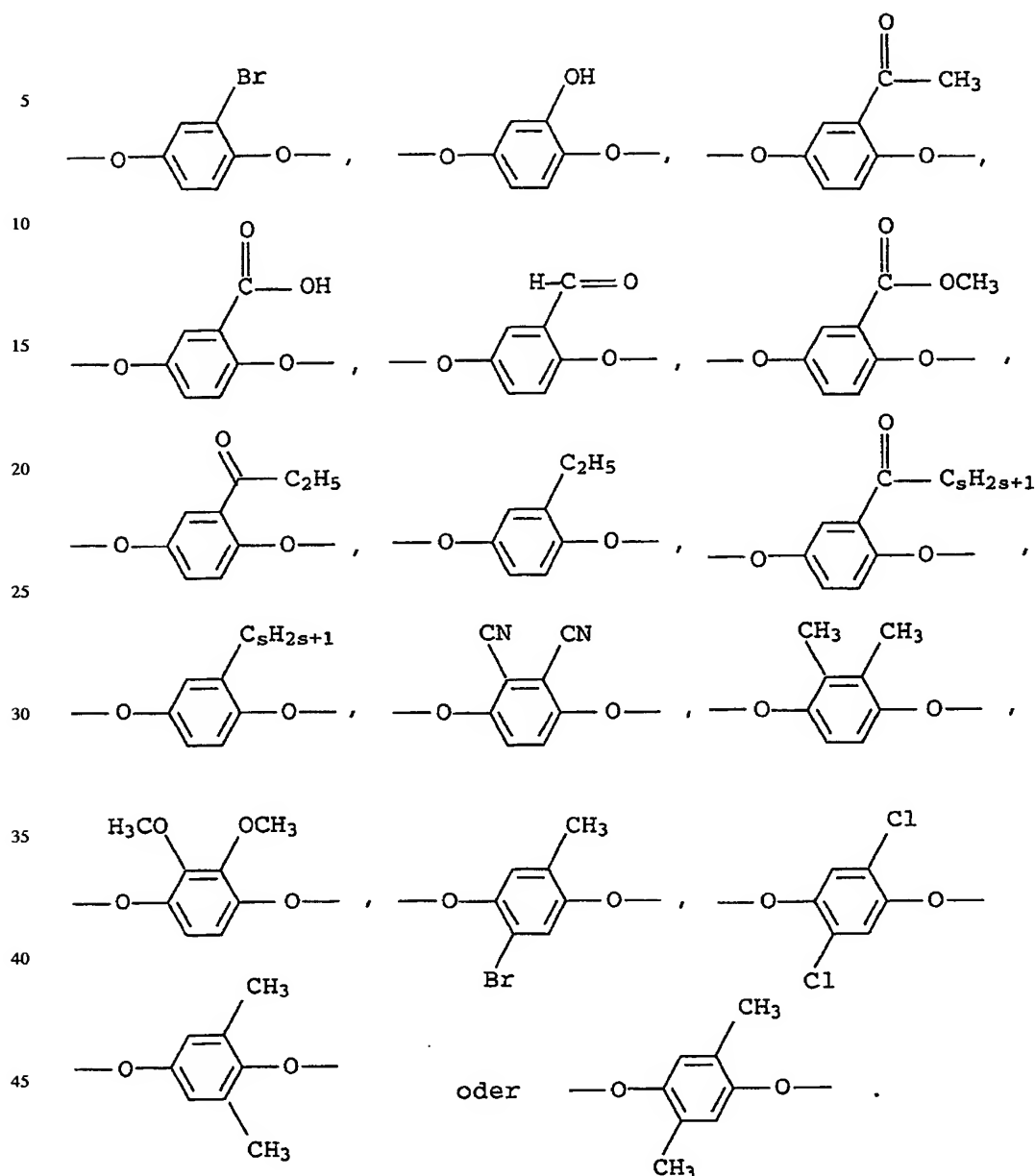
oder sie sind bzw. er ist analog mit F, Cl, Br, CH₃, OCH₃, CHO, COOH, COCH₃, OCOCH₃ oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen



zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings bei mesogenen Gruppen M mit drei Resten T der besonders bevorzugten Gruppen M sind

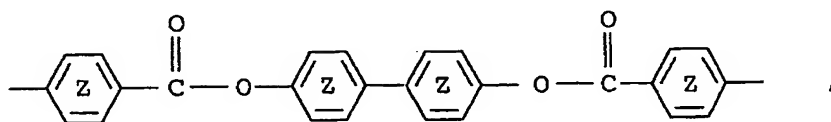




Für technische Anwendungen, beispielsweise im Druckbereich, ist oft die Einstellung einer gewünschten Viskosität von Bedeutung.

Es können daher in den erfindungsgemäßen Mischungen und Zusammensetzungen auch Mischungen von Verbindungen der Formeln Ia, Ib, Ic oder Ia', Ib', Ic' mit unterschiedlichen mesogenen Gruppen M u. a. diesem Zweck hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen in der Regel eine geänderte Viskosität gegenüber solchen Mischungen, welchen in allen Verbindungen nur ein und dieselbe mesogene Gruppe M vorhanden ist.

Sollen etwa Mischungen hergestellt werden, die die Komponenten A₁', A₂' und A₃' enthalten, so können nicht nur z. B. "vierkernige", gegebenenfalls an den Ringen Z substituierte, mesogene Gruppen M der Formel



entsprechend einer einzusetzenden Verbindung



10



25

30



40




50



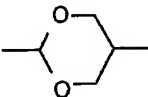
60

65

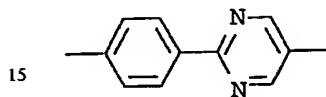
9

T: unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)

5

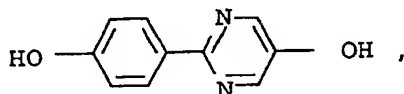
und  (gesättigt heterocyclisch),

10 r: gleich 1,
oder z. B.

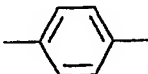


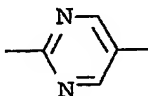
entsprechend einer einzusetzenden Verbindung

20



25 oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, wobei in den Formeln Ia, Ib' und Ic zu setzen ist für
Y⁵: eine chemische Einfachbindung,

30 T: unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)

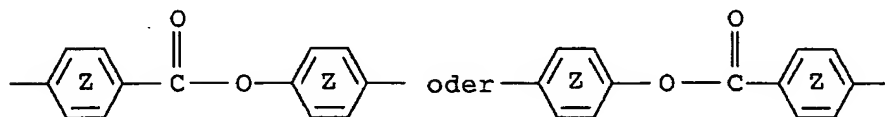
und  (ungesättigt heterocyclisch),

35

r: gleich 1.

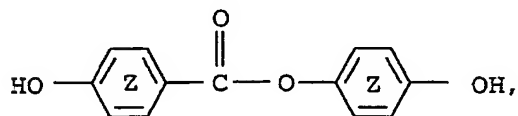
Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

40



entsprechend der einzusetzenden Verbindung

45



50

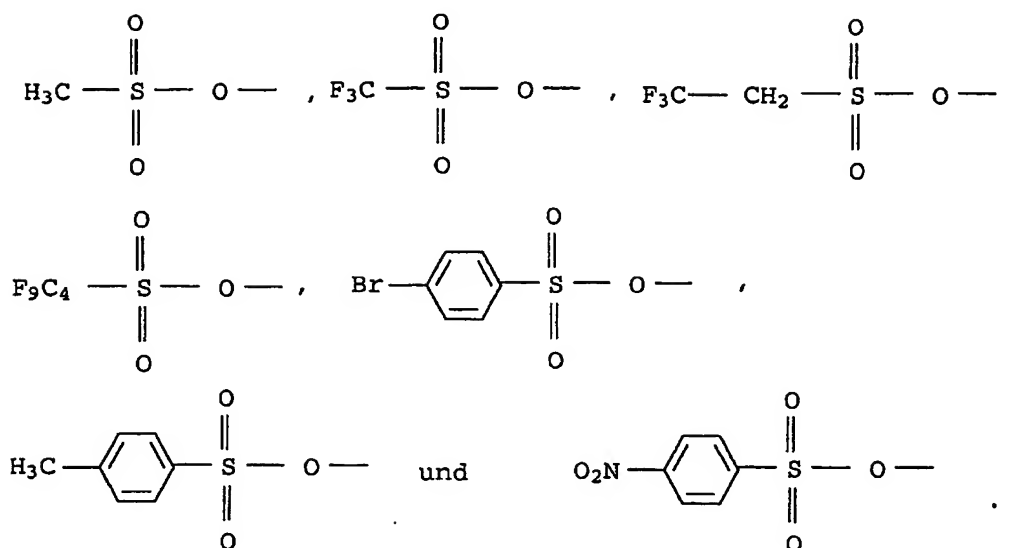
oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen Z, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

Als austretende Gruppen Y³², Y⁴² können alle dem Fachmann bekannten Gruppen fungieren. Bevorzugt werden hier eingesetzt Halogene, besonders bevorzugt Cl und Br. Weiter werden bevorzugt aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate eingesetzt sowie die teilweise oder vollständig durch Fluor substituierten aliphatischen Sulfonsäurederivate. Beispiele hierfür sind

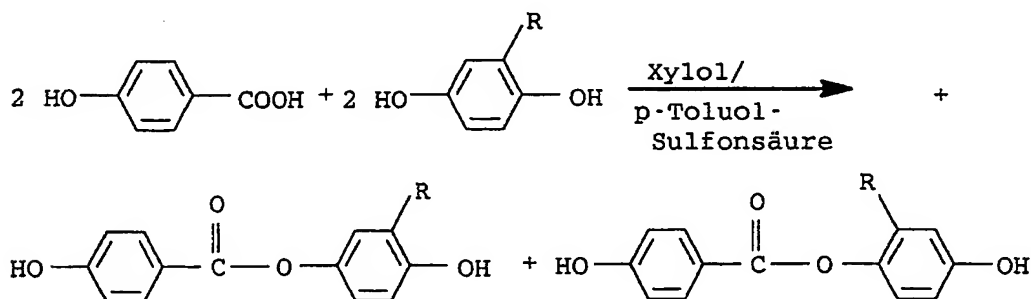
55

60

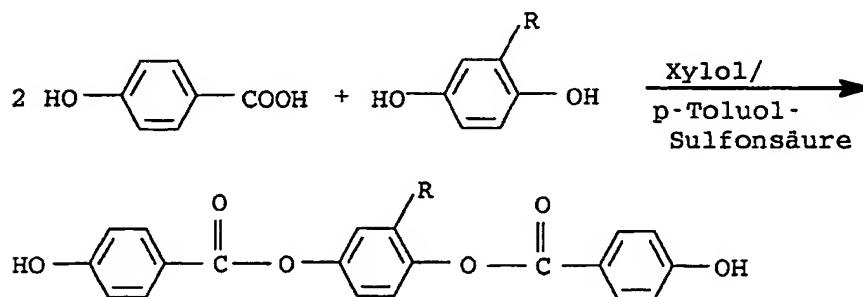
65



Für die Herstellung einer Mischung, enthaltend die Komponenten A₁', A₂' und A₃', werden in vorteilhafter Weise Mesogendiole eingesetzt, deren mesogene Gruppe M der Formel Ia entspricht und worin Y⁵ für -COO- oder -OOC- steht. Die Darstellung dieser Mesogendiole erfolgt in der Regel über azeotrope Veresterung. So läßt sich beispielsweise, wie auch aus der Literatur bekannt, aus p-Hydroxybenzoesäure und (substituiertem) Hydrochinon unter Zugabe von Xylol als Schleppmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator entsprechend nachfolgender Gleichungen und abhängig den eingesetzten Molverhältnissen entweder eine Mischung von "zweikernigen" Mesogendiolen (Gleichung 1):



oder ein "dreikerniges" Mesogendiol (Gleichung 2):



herstellen. Die Reste R entsprechen dabei in ihrer Bedeutung den Substituenten der weiter oben angesprochenen Ringe Z der besonders bevorzugten mesogenen Gruppen M. Ist R in Gleichung 1 gleichbedeutend mit Wasserstoff, so sind die beiden resultierenden "zweikernigen" Mesogendiole natürlich chemisch identisch.

Als Schleppmittel können neben Xylol auch Toluol und andere höhersiedende Aromaten oder auch Mischungen solcher Kohlenwasserstoffe, die etwa unter den Namen Solvesso® oder auch Aromatic® kommerziell erhältlich sind, eingesetzt werden.

Neben p-Toluolsulfonsäure können auch die den weiter oben beschriebenen bevorzugten Abgangsgruppen Y³ zugrundeliegenden Säuren, vorzugsweise in reiner Form oder als konzentrierte wäßrige Lösung, eingesetzt werden. Weiter kann

man auch konzentrierte Schwefelsäure, Borsäure oder eine Mischung aus diesen beiden Säuren vorteilhaft verwenden. Das Verhältnis von Edukten zu Schleppmittel ist unkritisch. Üblicherweise setzt man jedoch auf 100 g der Edukte etwa 200 bis 350 µg des Schleppmittels ein.

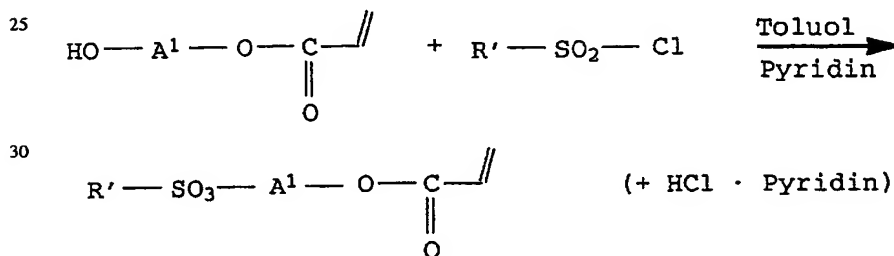
Die Menge des eingesetzten Katalysators beläuft sich auf etwa 1 bis 10 g bezogen auf 100 g der eingesetzten Edukte.

5 Bevorzugt werden dabei Zugaben von 1,5 bis 4,5 g je 100 g Edukt.

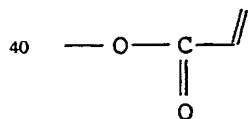
Der Reaktionsansatz, bestehend aus Edukten, Schleppmittel und Katalysator, wird mit Stickstoff inertisiert und unter Rücklauf erhitzt, wobei das Wasser als azeotrope Mischung mit dem Schleppmittel vollständig ausgekristet wird. Dabei liegen die Umsetzungsdauern normalerweise bei 4 bis 12 Stunden. Diese Zeiten hängen jedoch von den Mengen und der chemischen Natur der eingesetzten Edukte und des eingesetzten Schleppmittels sowie den Mengen und der Natur des sauren Katalysators ab und können daher im Einzelfall unter- oder überschritten werden. Nach beendeter Veresterung wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und das kristalline Rohprodukt nach dem Absaugen mit weiterem Schleppmittel oder, wenn höhere Reinheiten gewünscht sind, mit Lösungsmitteln wie z. B. Methanol oder Ethanol oder auch deren Mischungen mit Wasser nachgewaschen. Alternativ läßt sich das überschüssige Schleppmittel auch durch Wasserdampfdestillation, gegebenenfalls unter Zugabe eines handelsüblichen Entschäumers, ab trennen und das feste Produkt durch Filtration aus Wasser isolieren. Ähnliche Synthesen solcher Mesogendiole sind bereits andernorts beschrieben (z. B. Kongas et al., Polym. Prep. (Ani. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 30, S. 462-463 (1989) und Müller et al., DE-A 36 22 611).

Werden als austretende Gruppen Y^3 der Verbindungen IIIb Sulfonatgruppen verwendet, die sich von gegebenenfalls teil- oder perfluorierten aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäurederivaten ableiten, so wird zur Herstellung der Verbindungen IIIb vorzugsweise von Hydroxyverbindungen und den Säurechloriden der Sulfonsäurederivate ausgegangen. Die nachfolgende Umsetzung soll dies Beispiel von Hydroxyalkylacrylaten erläutern (Gleichung 3), welchen viele Vertreter kommerziell leicht verfügbar sind.

Gleichung 3:



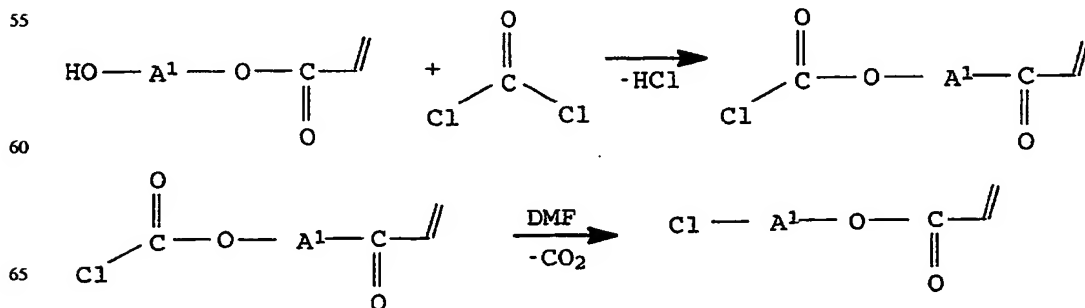
35 R' bezeichnet hierbei einen Rest, der sich beispielsweise von bereits weiter oben angeführten bevorzugten Sulfonatresten ableitet. A^1 besitzt die Bedeutung wie in Formel IIIb definiert, $-\text{Y}^1-\text{P}^1$ entspricht hierbei der Gruppierung



45 Das Lösungsmittel Toluol kann auch durch andere Solventien, wie z. B. Methylenchlorid oder Ether, ersetzt werden. Neben Pyridin kommen als Hilfsbasen tertiäre Amine, wie z. B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, Trimethyl- oder Triethylamin, aber auch Alkali- oder Erdalkalicarbonat- oder Hydrogencarbonate in Frage, wobei hier die Kaliumsalze bevorzugt Einsatz finden. Auch Mischungen solcher organischen und anorganischen Basen lassen sich verwenden.

Ein eleganter Weg, um in Hydroxyalkylacrylaten die OH-Gruppe Chlorid als austretende Gruppe Y^3 zu überführen, besteht in der Umsetzung der Hydroxyverbindungen mit Phosgen zu den intermediären Chlorformiaten, die sich unter Zugabe von katalytischen Mengen von Dimethylformamid unter CO_2 -Abspaltung zu den Chloralkylacrylaten zersetzen (Gleichung 4):

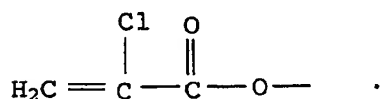
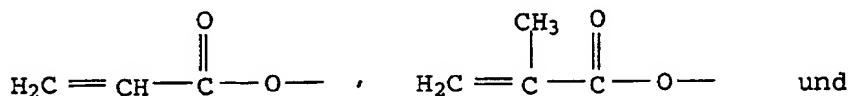
Gleichung 4:



Hierbei bilden sich in der Regel als Nebenprodukte in einem Anteil von unter 40 mol-% auch die entsprechenden Ver-

bindungen, welchen eine Addition des HCl an die Vinylgruppe des Acrylatrestes erfolgte. Dies ist jedoch nicht weiter störend, da im Laufe der weiteren Umsetzung wieder Chlorwasserstoff unter Rückbildung der Vinylgruppe eliminiert wird.

Für die Umsetzung der Mesogendiole II zu den erfindungsgemäßen Verbindungen Ia oder zu den erfindungsgemäßen Mischungen, enthaltend die Verbindungen Ia, Ib' und Ic' als Komponenten A₁', A₂' und A₃' werden besonders bevorzugt Verbindungen IIIa und IIIb eingesetzt, in welchen die reaktiven Reste P¹ oder P² zusammen mit Gruppen Y¹ oder Y² die nachfolgenden Gruppierungen bilden:



Die Veretherung der Mesogendiole II mit den Verbindungen IIIb erfolgt dabei üblicherweise unter den Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese. Als Basen werden hierbei bevorzugt Alkali- oder Erdalkalicarbonate eingesetzt, wobei Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat sowie Calciumcarbonat besonders bevorzugt Verwendung finden. Im Falle der bevorzugten Mesogendiole sowie der besonders bevorzugten Reaktionspartner, in welchen die Gruppen Y⁵ sowie Y¹ und Y² jeweils entsprechend -COO- oder -OOC- sind, bleiben die vorliegenden Benzoe- sowie Acrylsäureestergruppierungen überraschenderweise intakt, während diese Gruppen bei Verwendung von Basen wie Natronlauge oder Kalilauge partiell oder auch vollständig, abhängig u. a. von der Wasser- und Laugenmenge, gespalten werden.

Zur Katalyse der Veretherungsreaktion können Alkalibromide oder -iodide sowie Tetraalkylammoniumbromide oder -iodide zugegeben werden, wobei in ersterem Fall Kaliumbromid oder Kaliumiodid, in letzterem Fall Tetrabutylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumiodid vorzugsweise Verwendung finden.

Als Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-pyrrolidon oder auch Dimethylsulfoxid geeignet, wobei Dimethylformamid bevorzugt Einsatz findet.

Die Temperaturen während der Veretherungsreaktion liegen in der Regel bei 70 bis 110°C, die Reaktionsdauern belaufen sich üblicherweise auf 4 bis 24 Stunden, wobei die angegebenen Temperaturbereiche und Zeitintervalle im Einzelfall auch unter- oder überschritten werden können.

In vorteilhafter Weise kann man die Veretherung auch unter Verwendung von Chlorformiaten der Formel IIIa durchführen, da in Gegenwart von Dimethylformamid, sei es als Lösungsmittel oder in katalytischen Mengen in einem der oben genannten übrigen Lösungsmitteln, unter den für die Veretherung aufgeführten Reaktionstemperaturen eine spontane Decarboxylierung dieser Chlorformiate stattfindet (vgl. auch die zweite Teilgleichung von Gleichung 4). liegen letztlich als Reaktanden Verbindungen der Formel IIIb vor, in welchen die austretende Gruppe Y³ Chlor (bzw. Chlorid) bedeutet. Daher gilt für diesen Fall das bei der Veretherung hinsichtlich der Basen, Katalysatoren, Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen und -dauern Gesagte in uneingeschränktem Maße.

Will man Mesogendiole der Formel II mit Verbindungen IIIa unter Erhalt der Carbonatgruppe umsetzen, so muß man in der Regel bei tieferen Temperaturen als bei der Veretherung verfahren. Üblicherweise arbeitet man dann bei Temperaturen von 0 bis 60°C, meist im Bereich von 40 bis 50°C. Je nach Reaktivität der Umsetzungspartner liegen die Reaktionsdauern normalerweise zwischen 3 und 24 Stunden. Als Lösungsmittel kommen hier wiederum die bei der Veretherung genannten in Frage, bevorzugt wird wiederum Dimethylformamid eingesetzt. Zwar begünstigt letzteres auch bei den niedrigeren Temperaturen die Decarboxylierungsreaktion, doch ist hier die Reaktion mit dem Mesogendiol bzw. mit der durch den vorherigen Veretherungsschritt erhaltenen Verbindung HO-M-O-A²-Y²-P² zur Zielverbindung kinetisch begünstigt. Vorteilhaft ist zudem die Durchführung der Veretherung im ersten Schritt und die Umsetzung mit den Chlorformiaten, bei niedrigeren Temperaturen, im Folgeschritt. Bei umgekehrter Reaktionsfolge muß in der Regel mit der Spaltung und/oder Decarboxylierung der Carbonat-Einheit unter den Bedingungen der Etherbildung gerechnet werden, jedoch kann im Einzelfall auch diese Vorgehensweise zu gewünschten Produkten führen.

Zum Abfangen des während der Reaktion mit dem Chlorformiat entstehenden Chlorwasserstoffs wird vorteilhaft vor der Chlorformiat-Zugabe eine Hilfsbase mindestens äquimolar zu den Chlorformiat-Mengen zugegeben. Dabei kommen in Frage tertiäre Amine wie z. B. Trimethyl-, Triethyl- oder auch N,N-Dimethylcyclohexylamin, Pyridin oder auch anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate sowie Mischungen aus organischen und anorganischen Basen.

Als weitere Basen können auch Alkali- oder Erdalkaliacetate eingesetzt werden. Bevorzugt werden N,N-Dimethylcyclohexylamin und Kaliumcarbonat sowohl alleine als auch in Mischung zugegeben.

Werden in einem ersten Veretherungsschritt äquimolare Mengen Mesogendiol II und Verbindung IIIb eingesetzt, so erwartet man in der Regel neben dem gewünschten Zwischenprodukt HO-M-O-A¹-Y¹-P¹ auch noch Anteile an zweifach verethertem Produkt P-Y¹-A¹-O-M-O-A¹-Y¹-P¹ sowie an nicht umgesetztem Mesogendiol. Um diese Anteile zugunsten des Zwischenprodukts zu verschieben, kann vorteilhaft so verfahren, daß man abweichend vom stöchiometrischen Molverhältnis von 1 : 1 für das Verhältnis Mesogendiol P¹-Y¹-A¹-Y³ das Diol in einem molaren Überschuß von 2,5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 5 : 1, in einem Lösungsmittel vorlegt. Die Verbindung IIIb wird zugegeben und das überschüssige, nicht umgesetzte Mesogendiol mit einem Fällmittel ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffes gibt man dem Filtrat, welches das sowohl im Lösungs- als auch Fällmittel gut lösliche Zwischenprodukt P¹-Y¹-A¹-O-M-OH enthält, in einem zweiten Schritt das Chlorformiat P²-Y²-A²-O-CO-Cl zu. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man die reine Zielver-

bindung der Formel Ia, bzw. im Falle einer unsymmetrischen mesogenen Gruppe M oder bei Einsatz mehrerer Mesogendiole ein entsprechendes Isomerengemisch oder eine Mischung von unsymmetrischen Verbindungen Ia.

Als Lösungsmittel lassen sich dabei in der Regel die bereits oben genannten Verbindungen wie z. B. Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid, als Fällmittel Methanol, Essigsäureethylester, Dichlormethan oder Butylacetat einsetzen, wobei die Wirkung als Lösungs- oder Fällmittel natürlich von den Lösungseigenschaften des Mesogendiols abhängt und das Zwischenprodukt in der resultierenden Mischung aus Lösungs- und Fällmittel gut löslich sein muß. Im Einzelfall lassen sich jedoch geeignete Lösungs- und Fällmittel durch Handversuch leicht ermitteln.

Werden besonders reine Produkte gewünscht, so ist es vorteilhaft, die Veretherungsreaktion sowie die Umsetzung mit den Chlorformiaten unter inerter Atmosphäre, beispielsweise Stickstoffatmosphäre, durchzuführen. Hierbei lassen sich oxidative Nebenreaktionen, insbesondere an den Mesogendiolen, unterbinden.

Ein Zusatz von Radikalfängern, wie z. B. kommerziell erhältliche Nitroxylverbindungen oder auch Phenolderivate, verhindert bei Einsatz von acrylatgruppenhaltigen Verbindungen der Formeln IIIa und/oder IIIb, besonders bei der Aufarbeitung, die vorzeitige Polymerisation der Zielverbindungen.

Während die Aktivität von Phenolderivaten bei Gegenwart von Sauerstoff in der Regel erhöht wird, sind Nitroxylverbindungen auch unter inerter Atmosphäre wirksam, weshalb sie in diesem Fall auch bevorzugt Verwendung finden.

Natürlich kann man gewünschtenfalls auch bei der Herstellung der Mesogendiole bereits unter inerten Bedingungen arbeiten. Der Einsatz von Radikalfängern ist dann zwar nicht vonnöten, kann jedoch erfolgen, wenn sich die Veretherungsreaktion und die Umsetzung mit den Chlorformiaten im Sinne einer Eintopfreaktion anschließen. Wie oben bereits erwähnt, wird man unter inerten Bedingungen dann bevorzugt Nitroxylverbindungen zugeben.

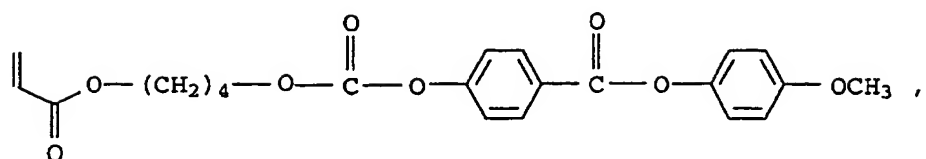
Im Falle von relativ unreaktiven Ausgangsverbindungen der Formeln II und IIIb kann es sinnvoll sein, mit zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser und Methylenchlorid zu arbeiten. Verbindung IIIb besitzt in diesem Fall vorzugsweise als austretende Gruppe Y^3 ein Halogen, besonders bevorzugt Cl oder Br, und liegt praktisch ausschließlich in der organischen Phase vor. Werden anorganische oder stark ionische, organische Basen verwendet, Beispiele hierfür sind Kaliumcarbonat oder Tetraalkylammoniumhydroxide wie Tetramethyl- oder Tetraethylammoniumhydroxid, so befinden sich diese im Gegensatz dazu fast ausschließlich in der wäßrigen Phase. Bei Zugabe des Mesogendiols wird dieses in sein Mono- oder Dianion überführt, welches in der organischen Phase zwar nur in geringem Maße löslich ist, wegen seiner geringeren Solvation aber eine höhere Nucleophilie aufweist und daher mit der darin gelösten Halogenverbindung, ohne mit dem Basenanion konkurrieren zu müssen, abreagieren kann.

Zur Aufarbeitung wird üblicherweise der Reaktionsansatz mit Wasser und einem mit Wasser wenig oder nicht mischbaren organischen Extraktionsmittel verdünnt, die organische Phase mehrmals mit Wasser und schließlich mit wäßriger Mineralsäure nachgewaschen.

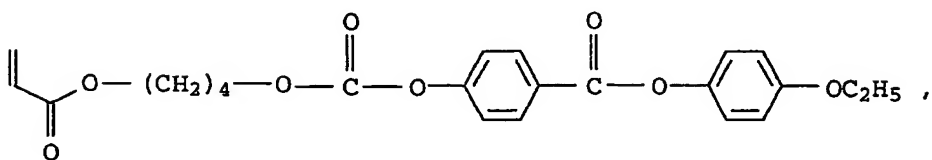
Die Entfernung des organischen Extraktionsmittels erfolgt mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen von 20°C bis 40°C. Zur Verhinderung der vorzeitigen Polymerisation des Produkts/der Produkte werden vor der destillativen Aufarbeitung übliche Inhibitoren wie Methoxyphenol, Kerobit® BHT oder Phenothiazin, meist in Mischung, in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Produkt/die Produkte, zugegeben. Die Mischung der unterschiedlich flüchtigen Inhibitoren gewährleistet dabei eine ausreichende Stabilisierung des Produkts/der Produkte sowohl in der Flüssig- als auch Dampfphase.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel Ia können entweder zwei Reste P^1 und P^2 besitzen, die beide unreaktiv sind, also Wasserstoff oder den bereits genannten C_1 - C_4 -Alkylgruppen entsprechen, es kann in diesen Verbindungen einer der Reste P^1 oder P^2 unreaktiv und der andere reaktiv sein, oder beide Reste und P^2 sind reaktiv. Desweiteren sind auch Mischungen von verschiedenen Verbindungen Ia möglich, in welchen zweifach unreaktive (P^1 und P^2 sind unreaktiv), einfach unreaktive bzw. einfach reaktive (P^1 ist unreaktiv und P^2 reaktiv oder umgekehrt) und/oder zweifach reaktive (P^1 und P^2 sind reaktiv) Verbindungen Ia enthalten sind. Bevorzugt sind Verbindungen Ia und Mischungen von Verbindungen Ia, in welchen mindestens einer der Reste P^1 oder P^2 reaktiv ist bzw. mindestens eine Verbindung Ia in der Mischung dieser Verbindungen mindestens einen reaktiven Rest P^1 oder P^2 enthält. Bevorzugt sind weiter erfindungsgemäße Mischungen (der Komponenten A_1 , A_2 und A_3 sowie der Komponenten A_1' , A_2' und A_3' und erfindungsgemäße Zusammensetzungen, in welchen in mindestens einer Verbindung Ia mindestens einer der Reste P^1 oder P^2 reaktiv ist.

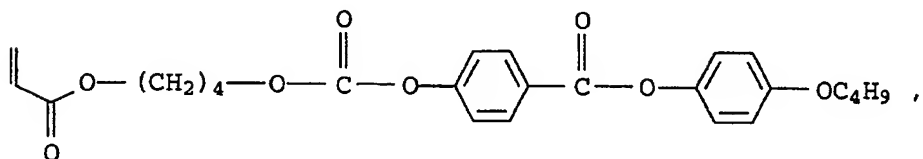
Durch Anteile von Verbindungen Ia, welche einfach oder zweifach mit unreaktiven Resten P^1 , P^2 , also mit der Bedeutung Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, terminiert und lassen sich die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischungen oder Zusammensetzungen, wie z. B. die flüssigkristalline Phasenbreite oder Viskosität, den jeweiligen Erfordernissen anpassen. Weiter werden dadurch auch die Eigenschaften der aus solchen Mischungen oder Zusammensetzungen erhaltenen Polymere beeinflusst. So läßt sich z. B. deren Härte, Elastizität, Glastemperatur sowie Flüssigkeits- und Gasdurchlässigkeit aufgrund des geänderten Vernetzungsgrades variieren. Beispiele für einfach unreaktive (oder äquivalent dazu einfach reaktive) Verbindungen Ia sind



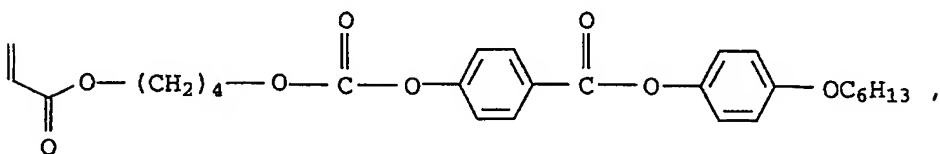
5



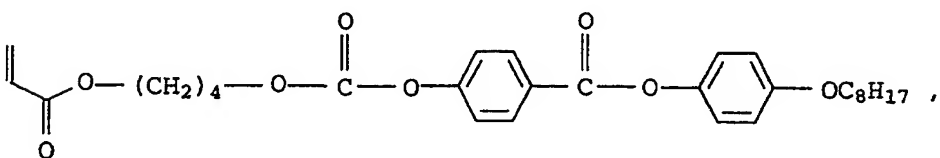
10



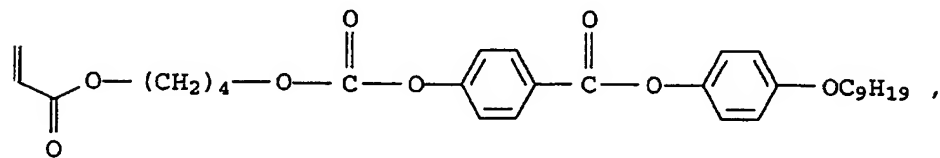
15



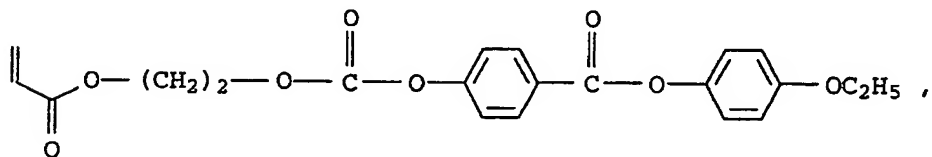
20



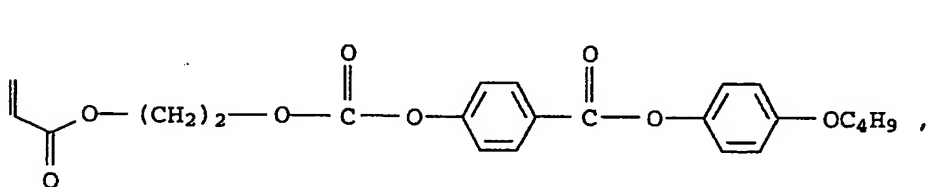
25



30



35



40

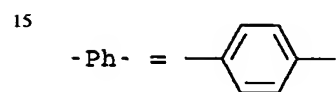
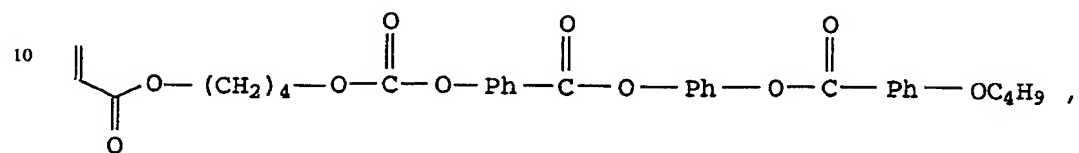
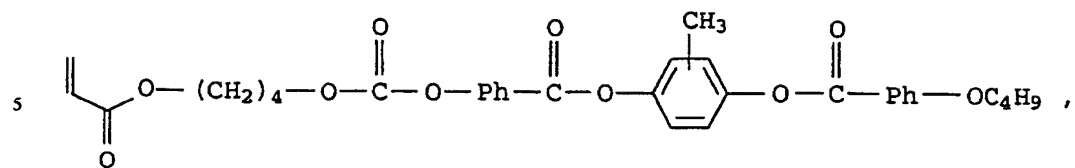
45

50

55

60

65



20 Beispiele für zweifach unreaktive Verbindungen der Formel Ia sind

25

30

35

40

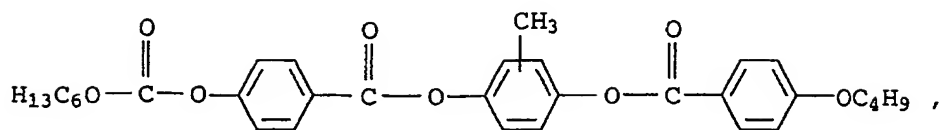
45

50

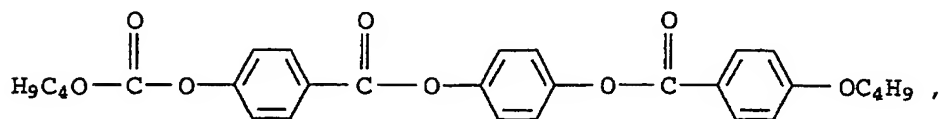
55

60

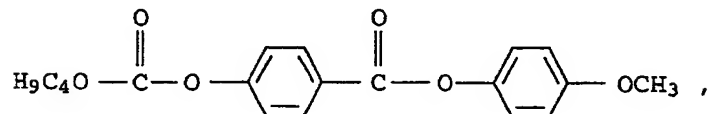
65



5

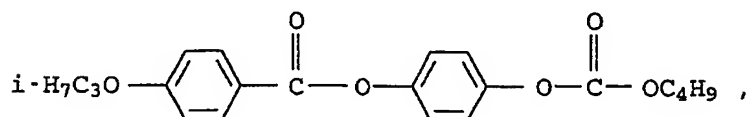


10

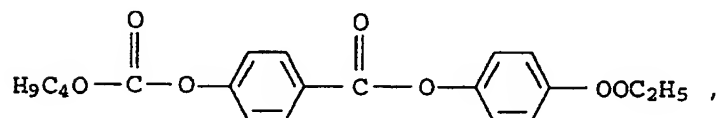


15

20

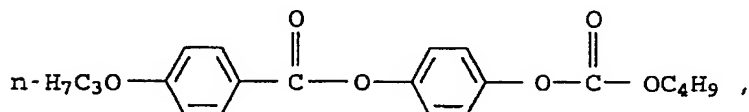


25

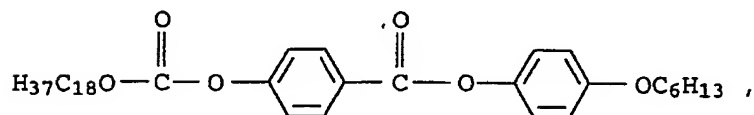


30

35

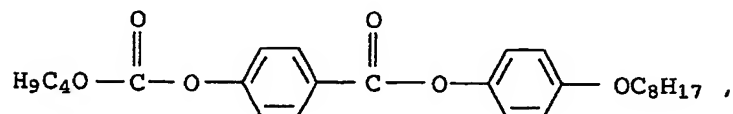


40

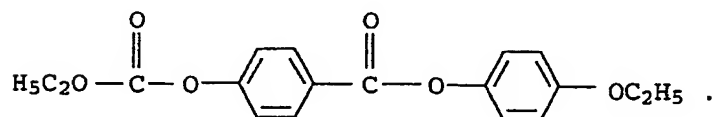


45

50



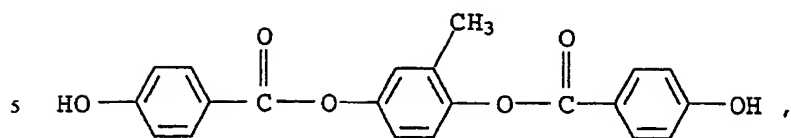
55



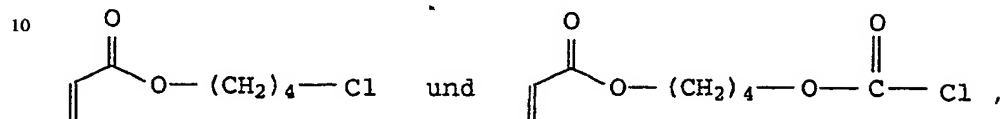
60

Setzt man das Mesogendiol

65



entsprechend einer Verbindung der Formel II, mit den Verbindungen



15 entsprechend Verbindungen der Formeln IIIb bzw. IIIa, um, so erhält man eine Mischung, welche Verbindungen der nachfolgend gezeigten Formeln a₁, a₂, a₃ und a₄ enthält. Hierbei entsprechen die nachfolgend gezeigten Verbindungen der Formeln a₁ und a₂ erfindungsgemäßen Verbindungen Ia mit zwei reaktiven Resten P¹ und P².

20

25

30

35

40

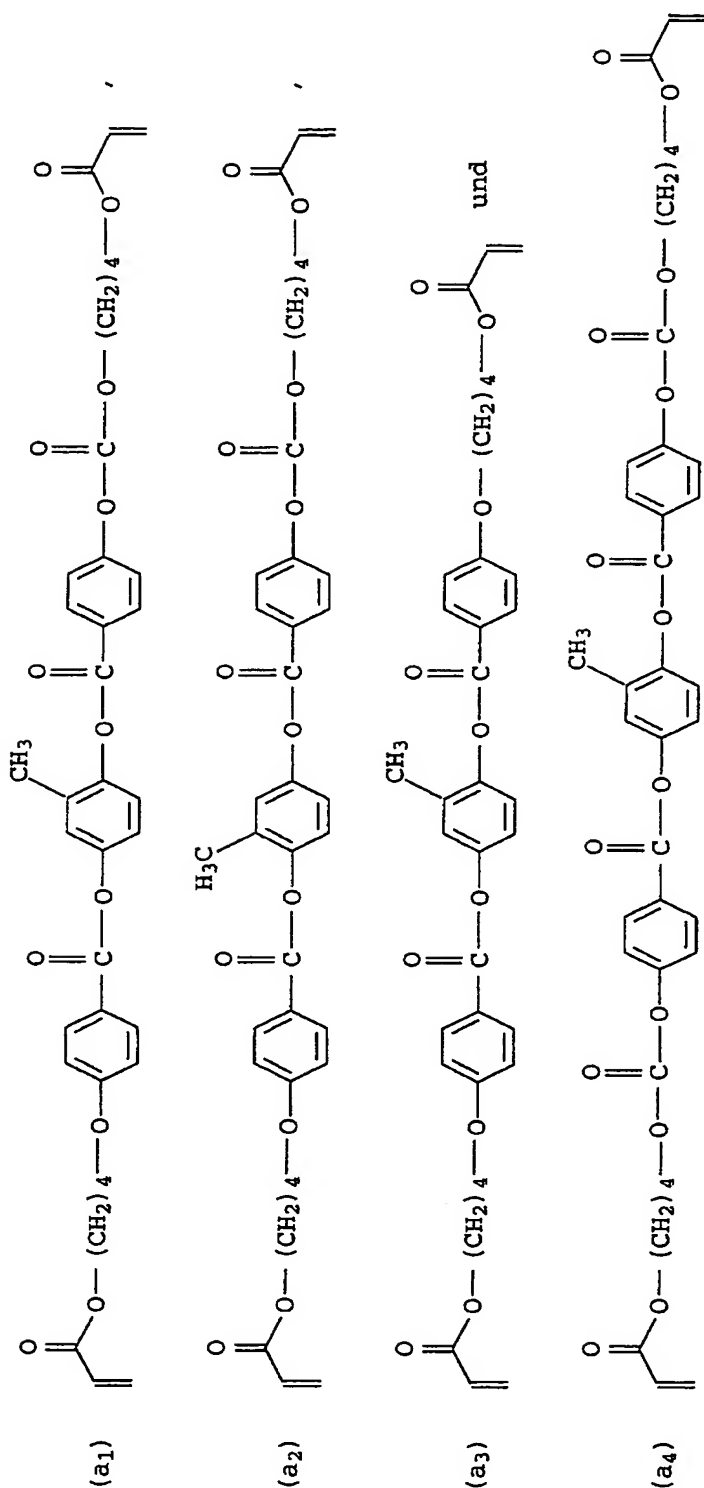
45

50

55

60

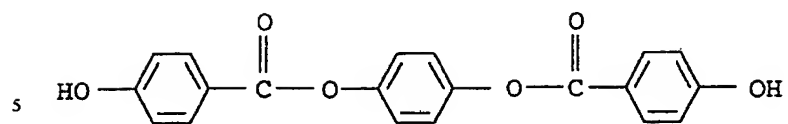
65



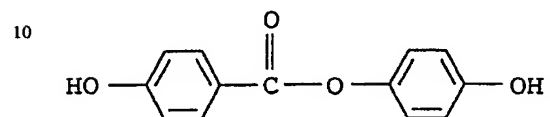
Die Verbindungen der Formeln a₁ und a₂ sind zudem als Komponente A₁', die Verbindungen der Formeln a₃ und a₄ entsprechend als Komponenten A₂' und A₃' von erfindungsgemäß erhältlichen Mischungen anzusprechen.

Nähere Details zur Umsetzung der Mesogendiole der Formel II mit Verbindungen der Formeln IIIb und IIIa wurden bereits oben angesprochen.

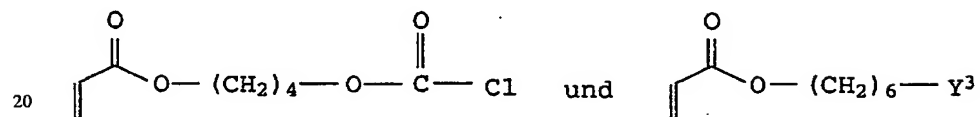
Setzt man beispielsweise eine Mischung der Mesogendiole



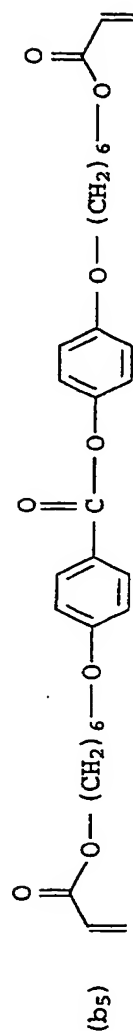
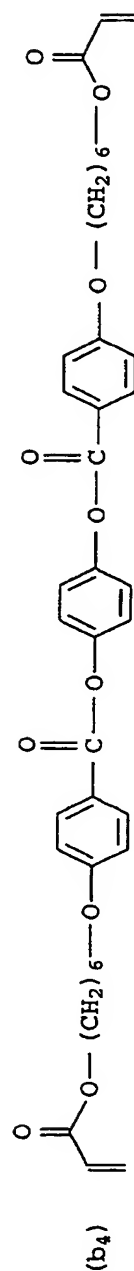
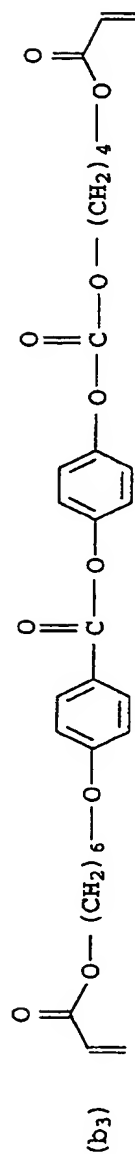
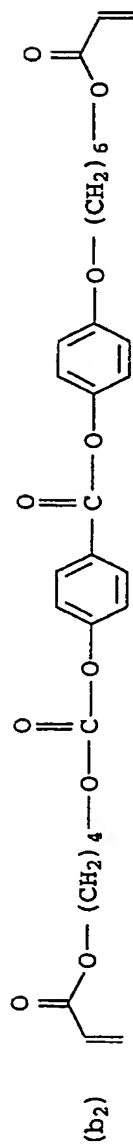
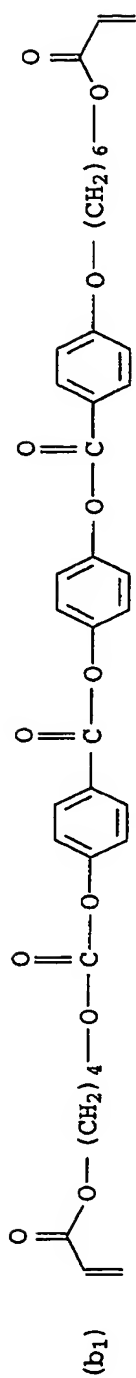
und

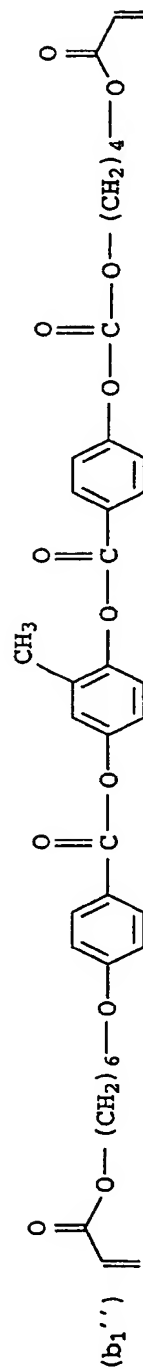
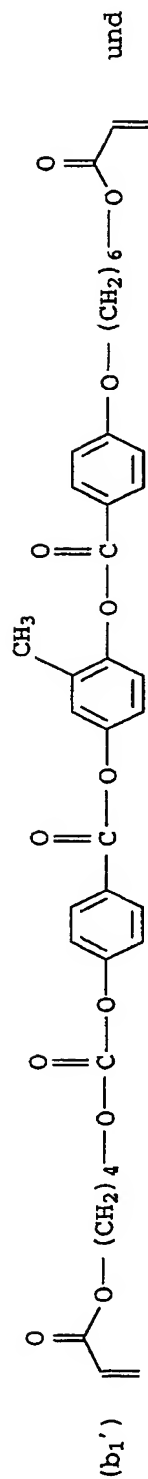
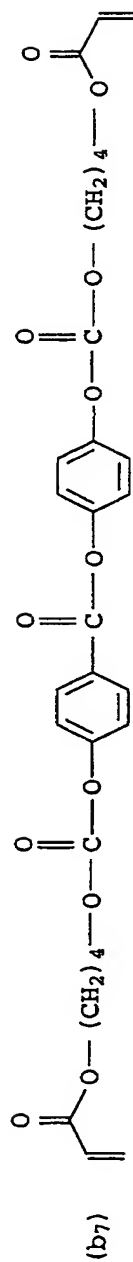
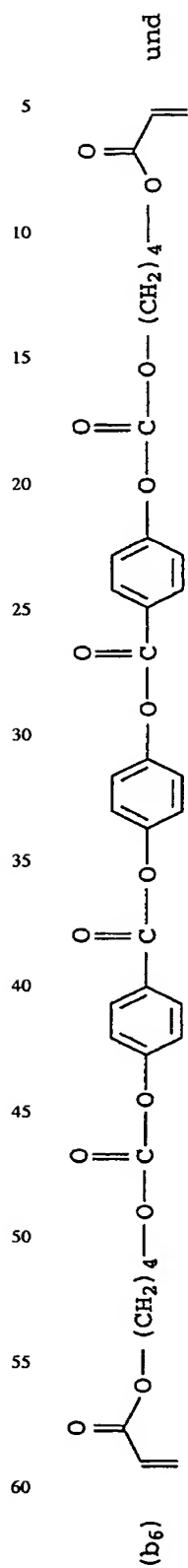


15 mit den Verbindungen



um, so erhält man eine Mischung, welche Verbindungen der nachfolgend gezeigten Formeln b₁ bis b₇ enthält.





Hierbei sind wiederum die Verbindungen b_1 , b_2 und b_3 sowohl als Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel Ia mit zwei reaktiven Resten P^1 und P^2 als auch als Bestandteile der Komponente A_1' von erfindungsgemäß erhältlichen Mischungen anzusehen. Die Verbindungen b_4 und b_5 bzw. b_6 und b_7 sind sinngemäß als Komponenten A_2' bzw. A_3' solcher Mischungen anzusprechen. Anzumerken sei hier, daß die Verbindungen b_2 und b_3 , aufgrund der unsymmetrischen mesogenen Einheit, unterschiedliche chemische Spezies darstellen. Im Falle der Verbindung b_1 würde man bei Aufhebung der Symmetrie der mesogenen Einheit, beispielsweise durch Methylsubstitution am mittleren Benzolring der mesogenen Einheit, ebenfalls zwei verschiedene Verbindungen der vorstehend gezeigten Formeln b_1' und b_1'' erhalten.

Ausführlich wird auf Aspekte der Symmetrie von mesogenen Gruppen sowie Identität und Nichtidentität von daraus abgeleiteten flüssigkristallinen Verbindungen in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 16 822.1 eingegangen.

Die in den beiden Beispielen genannten Verbindungen der Komponenten A_1' , A_2' und A_3' können natürlich als spezielle, über die Herstellung miteinander verknüpfte Auswahl von Verbindungen der Komponenten A_1 , A_2 und A_3 der erfindungsgemäßen Mischungen betrachtet werden.

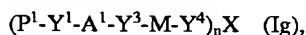
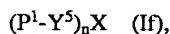
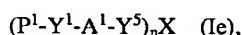
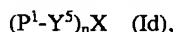
Werden den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel Ia oder erfindungsgemäßen Mischungen, enthaltend die Komponenten A_1 , gegebenenfalls A_2 und/oder gegebenenfalls A_3 bzw. die Komponenten A_1' , A_2' und A_3' , noch weitere Zusätze B zugesetzt, so resultieren erfindungsgemäße Zusammensetzungen.

Als solche Zusätze B können ein oder mehrere chirale Verbindungen dienen.

Auf diese Weise entstehen cholesterische, flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen finden besonders als cholesterische flüssigkristalline Farbmittel Verwendung.

Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur stören.

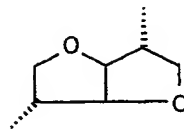
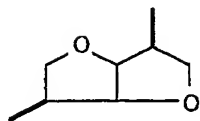
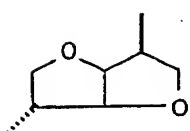
Bevorzugte chirale Verbindungen sind z. B. solche der allgemeinen Formeln Id, Ie, If, Ig



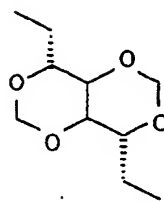
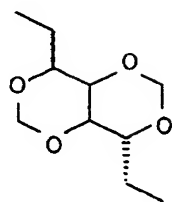
in welchen die Variablen P^1 , Y^1 , A^1 , Y^5 , M die Bedeutung wie für die Formeln Ia und Iaa angegeben haben, n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, X ein n -wertiger chiraler Rest ist und Y^3 und Y^4 die für Y^1 und Y^2 angegebene Bedeutung haben.

Reste X sind beispielsweise:

5

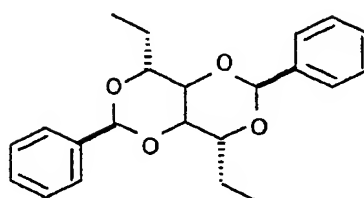
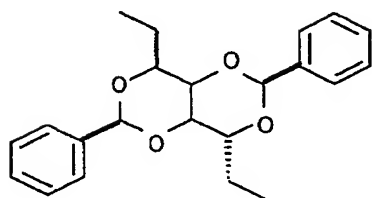


10



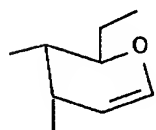
15

20

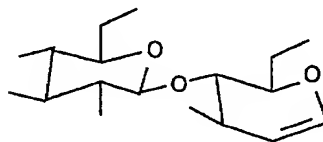
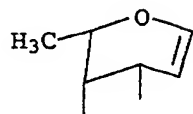
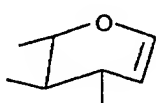


25

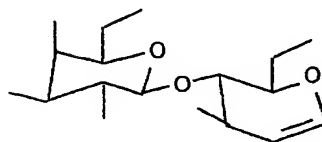
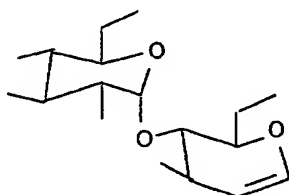
30



35



40



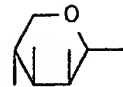
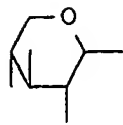
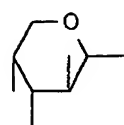
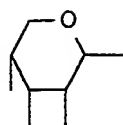
45

50

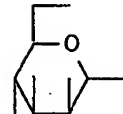
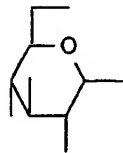
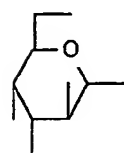
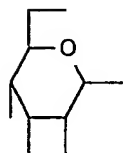
55

60

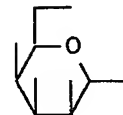
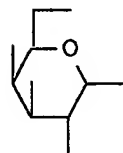
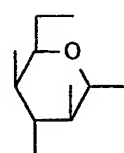
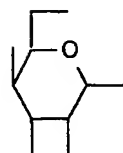
65



5



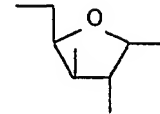
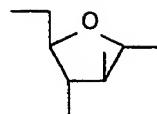
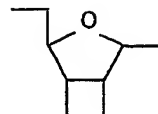
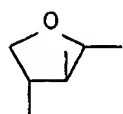
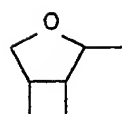
10



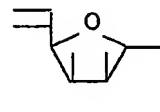
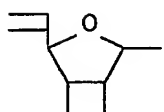
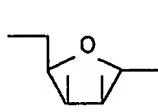
15

20

25

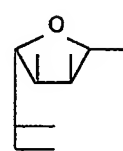
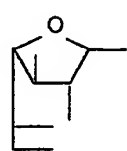
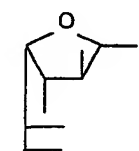
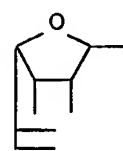


30

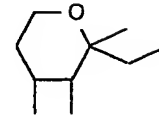
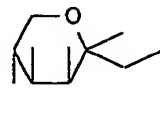
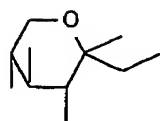
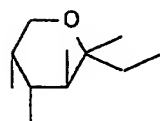
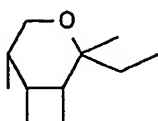


35

40

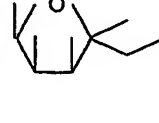
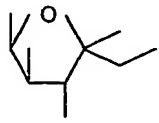
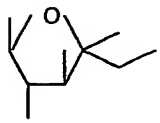
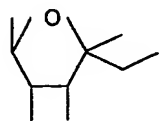


45



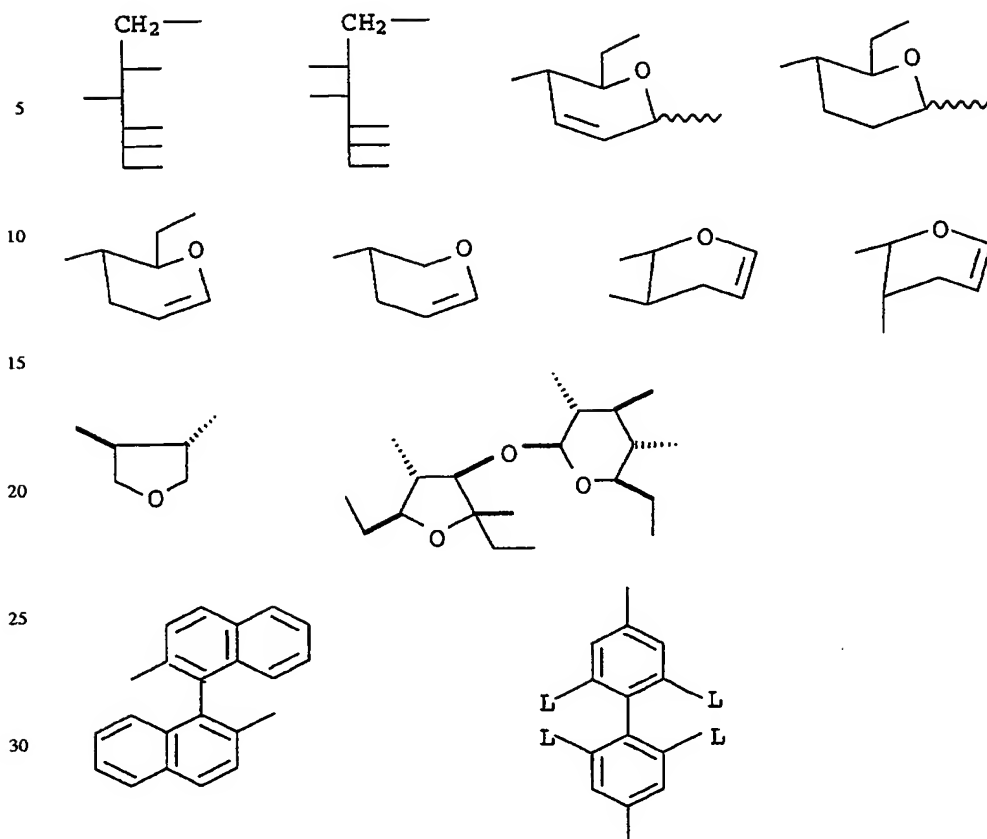
50

55



60

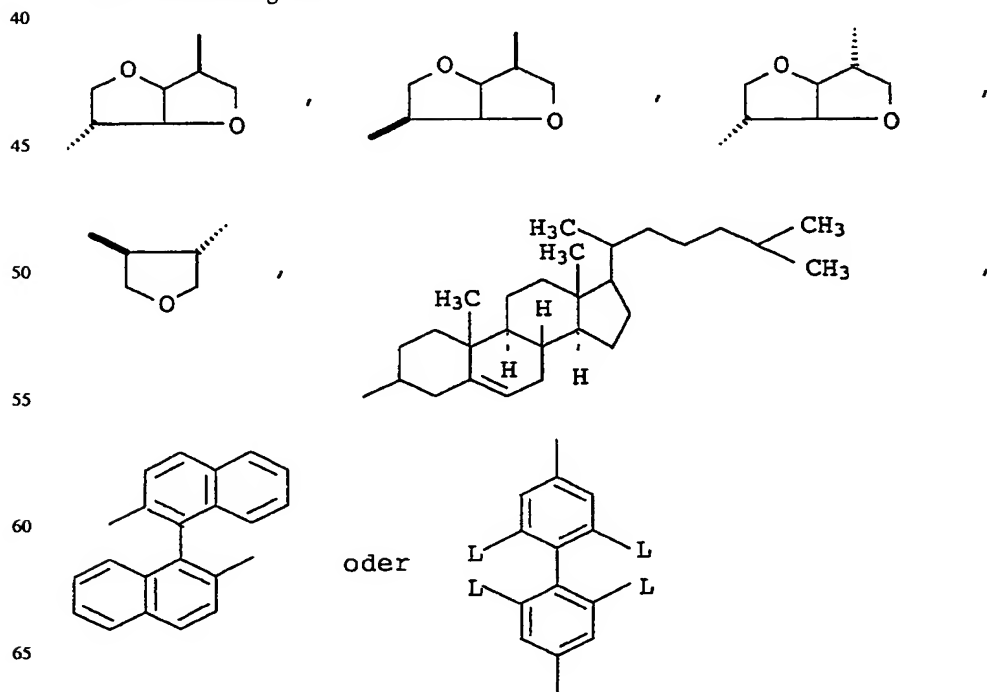
65



wobei

L C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C₁-C₄-Alkyl bedeutet.
(Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

Besonders bevorzugt sind



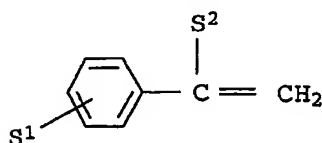
Diese und weitere chirale Komponenten sind beispielsweise in den Schriften WO 95/16007, DE-A 195 20 660 und

DE-A 195 20 704 genannt.

Als weitere Zusätze B können auch flüssigkristalline Verbindungen oder Mischungen daraus zugegeben werden, die in den Schriften WO 95/22586, WO 95/24454, WO 95/24455, WO 96/30352 und 97/00600 aufgeführt sind, oder flüssigkristalline Mischungen die entsprechend dem in der Schrift WO 96/04351 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

Polymerisiert man die erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen, was natürlich nur möglich ist, wenn mindestens einer der Reste P¹ oder P² reaktiv ist, so läßt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z. B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den flüssigkristallinen Verbindungen oder Mischungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren, welche ebenfalls, alleine oder Mischung mit anderen Zusätzen, als Zusätze B der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen anzusprechen sind, schließen auch übliche Vernetzungsmittel ein. In Frage kommen als Monomere z. B.:

vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol oder Styrolerivate der allgemeinen Formel



in der S¹ und S² für Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen;

Acrylnitril, Methacrylnitril, Cyanacrylnitril;

C₁- bis C₄-Alkylester der Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure sowie Cyanacrylsäure; weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat.

Als Vernetzungsmittel (vernetzende Monomere) kann man einsetzen bi- oder polyfunktionelle Verbindungen mit mindestens 2 olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglykols und des Butan-1,4-diols, Methacrylsäureester oder Acrylsäureester mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrithymethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Weiter kommen in Frage Polyester(meth)acrylate, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind Fachmann bekannt. Als Dicarbonsäuren können Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Weiterhin kann es sich bei den Vernetzungsmitteln (vernetzenden Monomeren) z. B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln. Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche wie sie durch dem Fachmann bekannte Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um dem Fachmann ebenfalls bekannte Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten.

Weiterhin kommen als Vernetzungsmittel (vernetzende Monomere) in Frage 1,4-Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols der nachstehenden Formel



bekannt unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie die Allylester der Acrylsäure, der Methacrylsäure und der Cyanacrylsäure.

Setzt man Monomere und/oder Vernetzungsmittel (vernetzendes Monomer) ein, so müssen diese in ihrer Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepaßt werden, daß einerseits ein zufriedenstellender gewünschter Effekt erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht zu stark beeinträchtigt wird. Die Menge der möglicherweise einzusetzenden Monomere und/oder Vernetzungsmittel hängt in der Regel von der Verwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten kann eine größere Menge Monomere/Vernetzungsmittel, zur Herstellung thermoplastischer Schichten eine geringere Menge Monomere/Vernetzungsmittel vorteilhaft sein. Die Menge der Monomere/Vernetzungsmittel läßt sich dabei in der Regel durch wenige Vorversuche ermitteln. Üblicherweise wird man aber versuchen, den Anteil an Monomeren/Vernetzungsmitteln (vernetzenden Monomeren) klein zu halten oder darauf ganz zu verzichten.

Weitere Zusätze (B) können polymere Hilfsstoffe, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Entlüfter, Rheologiehilfsmittel oder auch Haftvermittler sein. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z. B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einer photochemischen Polymerisation unterworfen, so kann man als weitere Zusätze Photoinitiatoren zusetzen. Beispiele hierfür sind die unter den Markennamen Lucirin®, Irgacure® und Darocure® kommerziell verfügbaren Substanzen, wie etwa Lucirin® TPO, Irgacure® 184, Irgacure® 369, Irgacure® 907 und Darocure® 1173. Die Initiatoren werden dabei in üblichen Mengen eingesetzt, was einem Anteil von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.-% an der zu polymerisierenden Mischung oder Zusammensetzung entspricht.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weitere Zusätze B auch noch Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise auch kommerziell erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusätze B können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß. Bei den organischen Verbindungen kommen in Frage z. B. Pigmente oder Farbstoffe aus der Klasse der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basischen Farbstoffe wie Triaryl-methanfarbstoffe und deren Salze.

Als weitere Pigmente kommen in Frage Effektgeber wie Aluminium- oder Glimmerflakes oder auch Pigmente wie z. B. die unter den Namen Iridin® und Palicrom® kommerziell erhältlichen Perlglanz- und Effektpigmente.

Weiter können übliche Füllstoffe wie Kreide, Talkum, Gips, Baryt usw. zugesetzt werden.

Werden den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Zusätze B die oben beschriebenen Vernetzungsmittel und/oder Monomeren und/oder eine oder mehrere der ebenfalls bereits oben beschriebenen chiralen Verbindungen zugegeben, so sind letztere in einem Anteil 0,001 bis 50, bevorzugt 0,01 bis 20, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% zugegeben. Der Anteil der Vernetzungsmittel und/oder Monomeren beträgt 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, wobei sich die Summe der Anteile der flüssigkristallinen Verbindungen, der Vernetzungsmittel und/oder Monomeren sowie der chiralen Verbindungen natürlich zu 100 Gew.-% ergänzen muß und sich die Anteile auf die Gesamtmenge der solchermaßen erhaltenen Zusammensetzungen beziehen.

Für die nachfolgend beschriebenen, beanspruchten Gegenstände werden erfindungsgemäße Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen verwendet, in welchen in mindestens einer Verbindung der Formel Ia mindestens einer der Reste P¹ oder P² ein reaktiver Rest ist. Zur Vereinfachung seien diese Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen als "polymerisierbare (erfindungsgemäße) Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen" bezeichnet.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen oder zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand auf Gegenständen beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man polymerisierbare, erfindungsgemäße Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen auf die Gegenstände aufbringt, gegebenenfalls eine Orientierung herbeiführt und dann die auf die Gegenstände aufgetragenen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen polymerisiert.

Weitere geeignete Verfahrensweisen zur Beschichtung von Gegenständen bzw. von Substraten lassen sich auch z. B. der Schrift 96/02597 entnehmen.

Die flüssigkristalline Orientierung entsteht entweder spontan während des Auftragens oder sie wird durch bekannte physikalische Methoden, wie z. B. Rakeln oder Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes, erreicht.

Wird etwa an den Einsatz der polymerisierbaren, erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen im Bereich des Siebdrucks oder Flexodrucks gedacht, so läßt sich deren Viskosität durch den Zusatz von Verdünnungsmitteln reduzieren. Abgesehen der Verwendung von Rheologiehilfsmitteln und ähnlich wirkenden Additiven, besteht eine weitere Möglichkeit, die Viskositäten der flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen zu beeinflussen, darin, Mischungen von solchen Verbindungen herzustellen, die sich in der Zahl der Kerne ihrer mesogenen Gruppen M unterscheiden.

Beispielsweise zeigen Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen mit "dreikernigen" und "zweikernigen" mesogenen Gruppen M, abhängig von deren Mischungsverhältnis, eine mehr oder weniger erniedrigte Viskosität gegenüber der reinen "dreikernigen" Verbindung oder einer Mischung aus "dreikernigen" Verbindungen (bezüglich der "Kerne" der mesogenen Gruppen M wurden bereits eingangs Erläuterungen gegeben). In umgekehrter Betrachtung ergibt sich natürlich die Möglichkeit, die Viskosität von beispielsweise "zweikernigen" Verbindungen oder deren Mischungen durch Anwesenheit entsprechender Mengen drei- oder höher-"kerniger" flüssigkristalliner Verbindungen mehr oder weniger zu erhöhen. Höhere Viskositäten sind etwa im Bereich des Offsetdrucks und Buchdrucks erwünscht.

Beansprucht werden weiterhin auch Gegenstände, welche durch Bedrucken oder Beschichten mittels des vorstehend genannten, erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind.

Weiter wird beansprucht die Verwendung der polymerisierbaren, erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente, wie z. B. polarisierende Farbfilter, insbesondere Notch-Filter, d. h. engbandige Interferenzfilter, oder Polarisatoren für LCD-Displays, sowie die Verwendung für die Herstellung flüssigkristalliner Farbmittel, die z. B. im Druckbereich oder der Automobillackiertechnik Anwendung finden.

Erfindungsgemäß werden außerdem flüssigkristalline Farbmittel beansprucht, welche polymerisierbare, erfindungsgemäße Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen enthalten.

Im Hinblick auf lösungsmittelarme und damit u. a. auch umwelt- und anwenderfreundlichere Formulierungen werden

vermehrt Emulsionen und Dispersionen verwendet. Diese besitzen in der Regel deutlich geringere Viskositäten als konventionelle Formulierungen und sind daher gerade im Hinblick auf die Lackierung mittels Spritztechniken interessant.

Daher werden weiter wäßrige Emulsionen oder Dispersionen beansprucht, die polymerisierbare, erfindungsgemäße Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen sowie weitere, für die Herstellung von Emulsionen oder Dispersionen üblicherweise verwendete Hilfsstoffe enthalten. Die Herstellung von Dispersionen, welche u. a. flüssigkristalline Verbindungen enthalten, wird beispielsweise in der Schrift WO 96/02597 dargelegt und läßt sich sinngemäß auch auf die hier beanspruchten Dispersionen und Emulsionen übertragen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen und Dispersionen können dabei neben den flüssigkristallinen Verbindungen und gegebenenfalls weiteren Zusätzen B, wie die bereits angesprochenen chiralen Verbindungen, Monomeren (Vernetzungsmittel), Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Prozeßhilfsmittel oder Photoinitiatoren gewünschtenfalls zusätzliche Hilfsstoffe enthalten, wie z. B. Lichtschutzmittel und Konservierungsmittel. Der Gehalt an polymerisierbaren, erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen in den erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen oder Dispersionen, die sich auch als Farben für Innen- und Außenanstriche eignen, beträgt im allgemeinen zwischen 20 und 95 Gew.-%.

Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz von Emulgier- und/oder Dispergiermitteln als weiteren Hilfsstoffen.

Als solche werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetatgehalt, Celluloseether, Gelatine oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt. Besonders bevorzugte Emulgier- und/oder Dispergiermittel mit der Funktion als Schutzkolloide sind Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Molprozent und/oder ein Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymeres mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gewichtsprozent.

Es können sowohl nichtionische wie, in besonderen Fällen, auch ionische Emulgatoren/Dispergatoren verwendet werden. Bevorzugte Dispergatoren sind längerkettige Alkohole oder Phenole unterschiedlichen Ethoxy- und/oder Propoxylierungsgrades (Addukte von 4 bis 50 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid). Besonders vorteilhaft sind Kombinationen der oben genannten Schutzkolloide mit derartigen Emulgatoren/Dispergatoren, da mit ihnen sehr feinteilige Emulsionen/Dispersionen erhalten werden.

Weitere geeignete Emulgier-/Dispergiermittel sind beispielsweise Dihexylsulfosuccinat, Sulfosuccinathalbest, die Natriumsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure und der Pentadecansulfonsäure, Kaliumoleat, Natriumlaurylsulfat, Alkylpolyglykoside, Isooctylphenol, Isononylphenol, C₁₂-C₁₈-Fettalkohole und Fettalkoholalkoxylate.

Besonders geeignet sind weiterhin Emulgier-/Dispergierhilfsmittel auf Polysiloxanbasis.

Die beschriebenen Emulgier-/Dispergierhilfsmittel eignen sich zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Es ist jedoch auch möglich, Emulsionen oder Dispersionen auf der Grundlage von Wasser-in-Öl-Emulsionen herzustellen. Für derartige Emulsionen oder Dispersionen eignen sich besonders Emulgatoren und Emulgatormischungen, wie sie z. B. in EP-A 0 623 630 beschrieben sind. Geeignete Emulgier-/Dispergierhilfsmittel sind weiterhin Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantristearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Polyoxyethylenorbitolether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenstearylether und Polyoxyethylenoleylether.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können auch Miniemulsionen sein. Miniemulsionen haben den Vorteil, besonders stabile Emulsionen auszubilden und sind daher besonders lagerstabil. Zur Herstellung der Miniemulsionen werden beispielsweise die vorher beschriebenen Emulsionen, die typischerweise Tröpfchendurchmesser im Mikrometerbereich aufweisen, mit Hilfe eines Hochdruckhomogenisators homogenisiert. Auf diese Weise erhält man Emulsionen mit Tröpfchendurchmesser im Bereich von einigen Hundert nm, bei denen über Wochen keine Phasentrennung zu beobachten ist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen oder Dispersionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen, gewünschtenfalls mit einer geringen Menge eines Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylalkylketon, den Propanolen, den Butanolen, Ethylacetat, Butylacetat, Methylchlorid, den Xylenen oder Toluol oder auch Wasser vermischt, um die Viskosität herabzusetzen. Vorzugsweise werden jedoch die polymerisierbaren, erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen direkt mit dem Emulgier-/Dispergierhilfsmittel, welches auch als wäßrige Lösung zugegeben werden kann, versetzt. Die resultierende Mischung wird z. B. durch Rühren intensiv homogenisiert. Anschließend wird Wasser zugegeben und wiederum gründlich homogenisiert. Die Menge des Wassers richtet sich nach der gewünschten Verwendung. Vorzugsweise werden 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Wasser zugegeben, bezogen auf die Gesamtmenge der fertigen Emulsion oder Dispersion. Die Emulsionen/Dispersionen können zur Verarbeitung mit Wasser, dem wiederum ein Emulgier-/Dispergierhilfsmittel zugesetzt werden kann, auf die gewünschte Viskosität und Farbmittelkonzentration verdünnt werden.

Zur Härtung der aus der Emulsion/Dispersion gebildeten Filme sind wie für die Lackmischungen thermische Verfahren oder Strahlungsverfahren wie Licht- oder Elektronenstrahlhärtung, möglich, je nach Art der polymerisierbaren Gruppen. Auch für die härtbaren Dispersionsfilme ist die Zugabe von Polymerisationsinitiatoren vorteilhaft, wie sie für die Lackmischungen beschrieben sind.

Der Vorteil der Dispersionsbeschichtungen liegt in ihrer leichten Verarbeitbarkeit. Die Dispersionen weisen niedrige Viskositäten auf, können lösungsmittelfrei hergestellt werden und erfordern daher keine Lüftungseinrichtungen und können durch alle bekannten, einfachen Auftragstechniken wie Streichen, Rollen, Spritzen, Drucken, Tauchen oder durch einen Gießspalt aufgetragen werden. Auch aus der Dispersion heraus tritt nach dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eine spontane Orientierung auf, so daß, bei Anwesenheit geeigneter Zusätze, wie z. B. chiralen Verbindungen, ein gewünschter, vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbeindruck entstehen kann.

Beansprucht werden weiter Pigmente, die dadurch erhältlich sind, daß man die polymerisierbaren, erfindungsgemäßen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen als dünnen Film auf einem Substrat polymerisiert, die polymere Masse vom Substrat ablöst und auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.

Die Filmdicken werden während der Herstellung so gewählt, daß die fertigen Pigmentteilchen Dicken von 0,5 bis

50 µm, bevorzugt 1 bis 25 µm, besonders bevorzugt 2 bis 10 µm betragen. Die mittleren Durchmesser der Pigmentteilchen liegen bei Werten, die der 3- bis 100fachen Dicke der Pigmentteilchen entsprechen, d. h. das Verhältnis von mittlerem Durchmesser zur Dicke der Pigmentteilchen entspricht 3 : 1 bis 100 : 1. Bevorzugt ist ein Verhältnis 4 : 1 bis 25 : 1, besonders bevorzugt von 5 : 1 bis 15 : 1. Die Filmaufbringung kann hierbei z. B. durch Verwendung einer Rakel erfolgen.

Durch Gießtechniken, die beispielsweise in der Herstellung von Magnetbändern üblich sind, lassen sich Filmdicken von wenigen µm einstellen. Je nachdem, welche flüchtigen Zusätze in welchen Mengen bei der Filmherstellung zugegeben sind, betragen dann die Dicken im fertigen Pigmentteilchen mehr oder weniger große Bruchteile dieser "Naßfilmdicken".

Vorteilhaft ist es, wenn man durch geeignete Verfahrensweisen die Abmessung sowie Form der nach der Polymerisation vorliegenden Produkte bereits vor der Polymerisation festlegt. Die durch eine nachfolgende Zerkleinerung sowie Klassierung der polymeren Produkte auftretenden Verluste vor allem durch das Anfallen von feinteiligem Material können so weitgehend vermieden werden.

Besonders bevorzugt werden daher Pigmente, welche dadurch erhältlich sind, daß man polymerisierbare, erfindungsgemäße Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen mittels Druckverfahren auf ein Substrat aufbringt wobei durch das Druckverfahren die spätere Pigmentform und Pigmentabmessung vorgegeben wird, die besagten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen der Polymerisation unterwirft und die polymeren Produkte danach vom Substrat ablöst. Hinsichtlich der Pigmentabmessungen gilt auch hier das bereits oben Erwähnte.

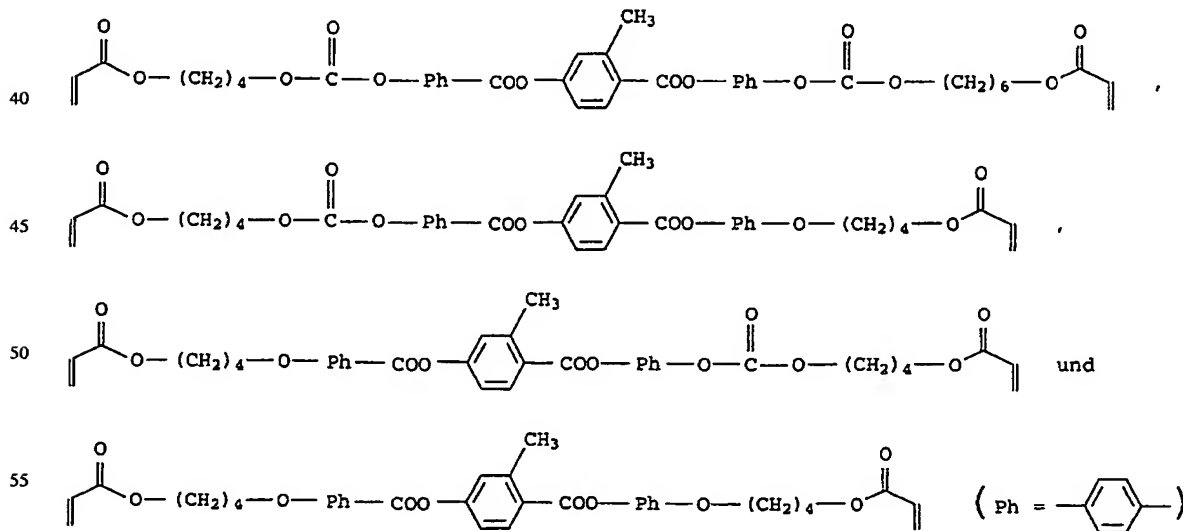
Verfahrensweisen, um entsprechend ausgebildete Pigmente herzustellen, sind z. B. in den älteren deutschen Anmeldungen 196 02 795.0 und 196 02 848.5 beschrieben.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Pigmente sind nicht nur in konventionellen sondern auch in Wasserbasis-Lacken einsetzbar. Beispiele für solche Formulierungen, in welchen die erfindungsgemäßen Pigmente als Effektgeber eingesetzt werden können, sind den Schriften WO 95/29961 und WO 95/29962 dargelegt.

Herstellbeispiele

Beispiel 1

49,4 g (0,133 mol) Bis-1,4-(p-Hydroxybenzoesäure)-methylphenylendiester, 22,2 g (0,133 mol) Chlorbutylacrylat, 20,2 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat (gemahlen), 0,2 g Kaliumiodid, 0,05% Kerobit® BHT und 0,01% 4-Hydroxytempo (kommerziell von der Fa. Hüls erhältlich) wurden in 250 ml DMF 5 h bei 80°C unter Stickstoff gerührt. Der Ansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 38,3 ml (0,255 mol) N,N-Dimethylcyclohexylamin und 38,5 g (0,186 mol) Acrylbutylchlorformiat zuge tropft. Schließlich wurde die Reaktionsmischung noch für weitere 3 h bei 40°C nachgerührt. Nach Zugabe von 500 ml Essigsäureethylester wurde von anorganischen Rückständen abgesaugt und die organische Phase mit verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Man erhielt 83 g Produkt, entsprechend einer Ausbeute von 94,5%.

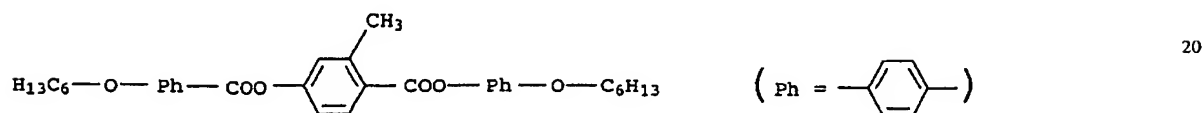
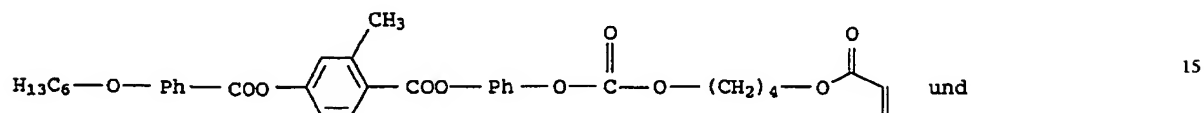
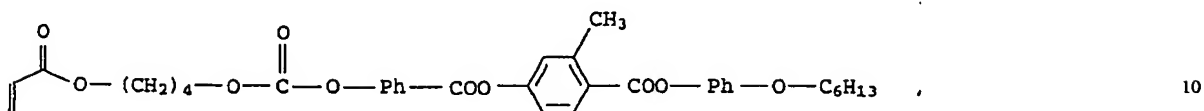
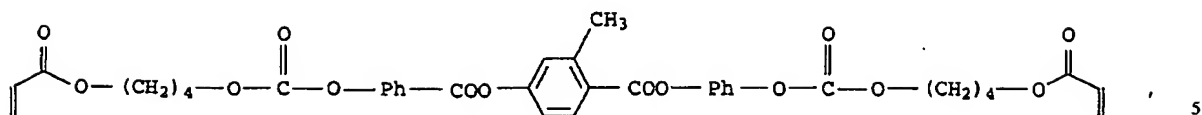


in einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 : 1 : 1.

Das Phasenverhalten der Mischung ist n 117–125 i, d. h. die Mischung ist bis 117°C nematisch-flüssigkristallin (n) und geht im Bereich von 117 bis 125°C (Zweiphasengebiet) in eine isotrope Phase (i) über. Ab 125°C liegt nur noch die isotrope Phase vor.

Beispiel 2

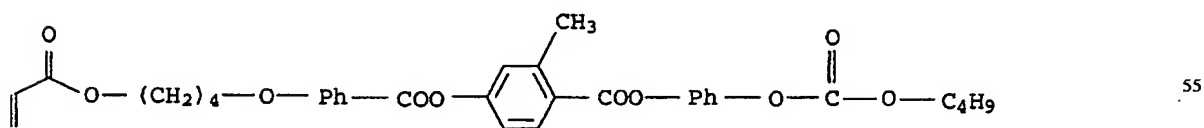
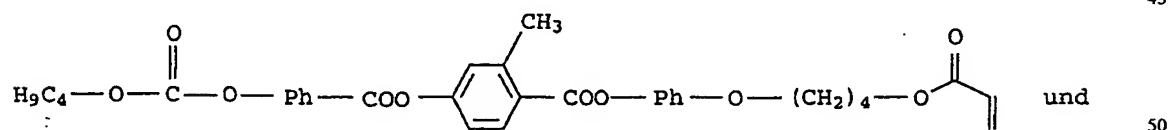
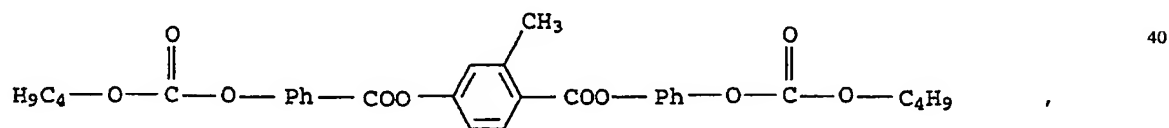
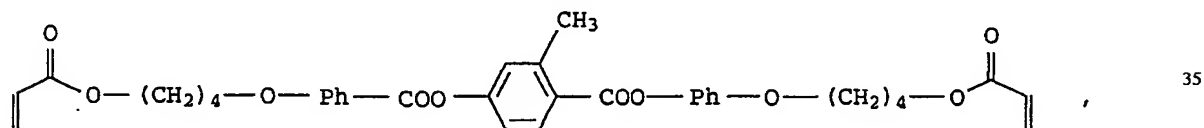
Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren. Anstelle des Chlorbutylacrylats wurde die entsprechende Molzahl Bromhexan verwendet. Die resultierende Mischung enthält die Verbindungen



in einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 : 1 : 1.
Das Phasenverhalten der Mischung ist n 131-138 i.

Beispiel 3

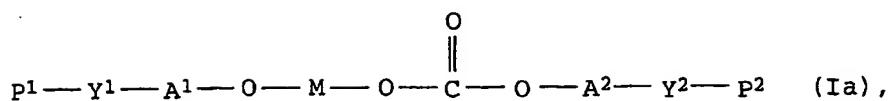
Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren. Anstelle der Acrylbutylchlorformiats wurde die entsprechende Molzahl Butylchlorformiat verwendet. Die resultierende Mischung enthält die Verbindungen



in einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 : 1 : 1.
Das Phasenverhalten ist n 131-141 i.

Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ia



in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben

P^1, P^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

Y^1, Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-NR-CO-$, $-O-CO-NR-$, $-NR-CO-O-$ oder $-NR-CO-NR-$,

R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

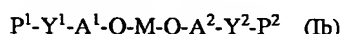
A^1, A^2 Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, und

M eine mesogene Gruppe.

2. Mischungen, enthaltend

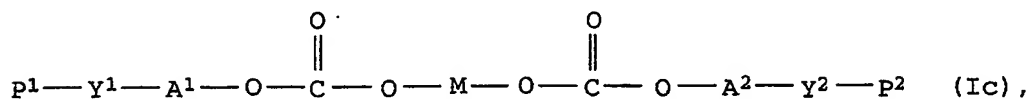
(A₁) eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ia gemäß Anspruch 1,

(A₂) gegebenenfalls eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ib



und/oder

(A₃) gegebenenfalls eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ic

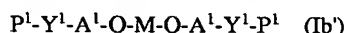


wobei die Variablen $P^1, P^2, Y^1, Y^2, A^1, A^2$ und M in den Formeln Ib und Ic jeweils dieselbe allgemeine Bedeutung wie Formel Ia haben und im konkreten Einzelfall die Auswahl dieser Variablen für die Verbindungen Ia, Ib und Ic nicht gleich sein muß.

3. Mischungen, enthaltend

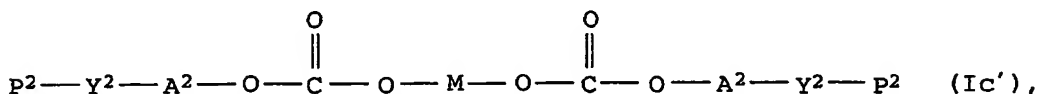
(A₁') eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ia gemäß Anspruch 1,

(A₂') eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ib'

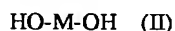


und

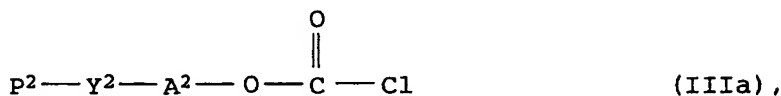
(A₃') eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen der Formel Ic'



dadurch erhältlich, daß man eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb



umsetzt, wobei die Variablen $P^1, P^2, Y^1, Y^2, A^1, A^2$ und M die Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und Y^3 eine austretende Gruppe ist.

4. Zusammensetzungen, enthaltend

(A) Verbindungen oder Mischungen gemäß den Ansprüchen 1, 2 oder 3 sowie

(B) weitere Zusätze.

5. Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in welchen M eine mesogene Gruppe der Formel Iaa

(-T-Y⁵),-T- (Iaa)

bedeutet, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

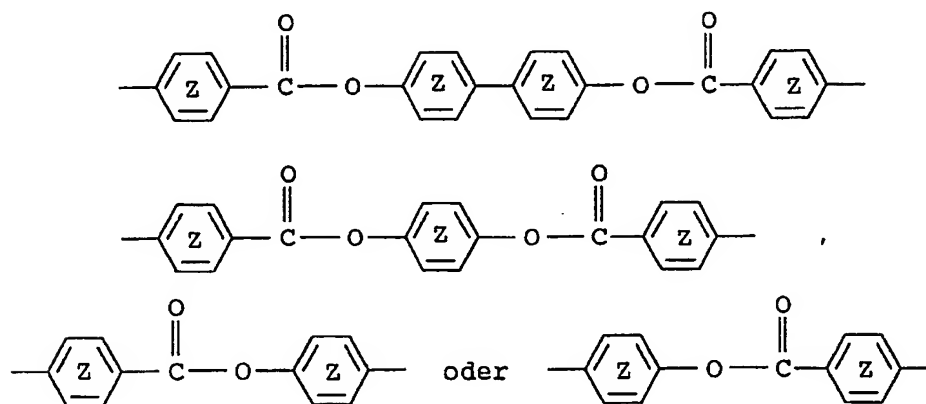
T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

Y⁵ Gruppen der Definition von Y¹ und Y² oder -O-CH₂-, -CH₂-O-, -CH=N-, -N=CH- oder -N=N- und

r 0, 1, 2 oder 3,

wobei im Falle r > 0 sowohl die Reste T als auch die Gruppen Y⁵ jeweils untereinander gleich oder verschieden sein können.

6. Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in welchen M eine mesogene Gruppe der folgenden Formeln



bedeutet, wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀-Monoalkylaminocarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkylcarbonylamino, Formyl, Carboxyl, Halogen, Cyan, Hydroxy und Nitro.

7. Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in welchen in mindestens einer Verbindung der Formel Ia mindestens einer der Reste P¹ oder P² ein reaktiver Rest ist.

8. Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen oder zur Erzeugung Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand auf Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 auf die Gegenstände aufbringt, gegebenenfalls eine Orientierung herbeiführt und dann die auf die Gegenstände aufgebrachten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen polymerisiert.

9. Bedruckte oder beschichtete Gegenstände, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

10. Verwendung von Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 für die Herstellung optischer Bauelemente.

11. Verwendung von Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 für die Herstellung flüssigkristalliner Farbmittel.

12. Flüssigkristalline Farbmittel, enthaltend Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7.

13. Wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, enthaltend Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 sowie weitere, für die Herstellung von Emulsionen oder Dispersionen üblicherweise verwendete Hilfsstoffe.

14. Pigmente, dadurch erhältlich, daß man Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 als dünnen Film auf einem Substrat der Polymerisation unterwirft, die polymere Masse vom Substrat ablöst und auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.

15. Pigmente dadurch erhältlich, daß man flüssigkristalline Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 mittels Druckverfahren auf ein Substrat aufbringt, wobei durch das Druckverfahren die spätere Pigmentform und Pigmentabmessung vorgegeben wird, die besagten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen der Polymerisation unterwirft und die polymeren Produkte danach vom Substrat ablöst.